

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: JP57181379A
Title: TRIVALENT CHROMIUM PASSIVATE SOLUTION AND PROCESS ;
Abstracted Patent: US4359345 ;
Publication Date: 1982-11-16 ;
Inventor(s): DA FONTE JR BENTO ;
Applicant(s): OCCIDENTAL CHEM CO ;
Application Number: US19810254699 19810416 ;
Priority Number(s): US19810254699 19810416 ;
IPC Classification: C23F9/00 ; C23F7/26 ;
Equivalents: BE892885, JP1646513C, JP3010714B, ZA8202435

ABSTRACT:

An aqueous acidic solution and process for treating metal surfaces, particularly zinc and zinc alloy surfaces, to impart improved corrosion resistance thereto. The solution contains effective amounts of chromium ions substantially all of which are in the trivalent state, hydrogen ions to provide a pH of about 1.5 to about 2.2, an oxidizing agent, iron ions in combination with at least one additional metal ion selected from the group consisting of cobalt, nickel, molybdenum, manganese, lanthanum and mixtures thereof. The treating solution may optionally further contain halide ions and a wetting agent.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-181379

⑪ Int. Cl.³
C 23 F 7/02
7/26

識別記号

庁内整理番号
7511-4K
7511-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月8日
発明の数 9
審査請求 未請求

(全 38 頁)

⑭ クロム外観を与える不動態化溶液およびその製法

⑮ 特 願 昭57-63801

⑯ 出 願 昭57(1982)4月16日

優先権主張 ⑰ 1981年4月16日 ⑱ 米国(US)
⑲ 254699

⑳ 発 明 者 デビッド・エドワード・クロ
イ
アメリカ合衆国48203ミシガン
州ハイランド・パーク・イ
ン41

㉑ 発 明 者 ロナルド・ジョセフ・ラツシュ
アメリカ合衆国48063ミシガン

州ロチェスター・ハートフ
ード・レーン3119

㉒ 発 明 者 ベント・ダフオンテ・ジュニア
アメリカ合衆国89701ネバダ州
カーソン・シティ・グランド・
ストリート2612

㉓ 出 願 人 フツカー・ケミカルズ・アンド
・プラスチック・コーポレー
ション
アメリカ合衆国48089ミシガン
州ワーレン・フーパー・ロード
21441

㉔ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外1名
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

クロム外観を与える不動態化溶液およびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) A) 酸化剤を与える水素イオンと、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物又はセリウムイオンあるいはこれらの混合物の少なくとも1つとから成る、受容性金属基質に不動態皮膜を付与する処理において有用な酸性水溶液。

(2) A) 酸と、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在する鉄およびコバルトイオンから成る、基質に不動態皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

(3) D) 殆んどすべてが三価の状態であるクロムイオンをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項あるいは第2項記載の水溶液。

(4) A) 酸と、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在するコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物およびこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンと組み合わされた鉄イオンと、

D) 殆んどすべてが三価の状態であるクロムイオンとから成り、基質にクロム酸塩の不動態皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

(5) A) 酸と、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在するセリウムイオンと、

D) 殆んどすべてが三価の状態であるクロムイオンとから成り、基質にクロム酸塩の不動態

皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

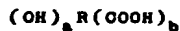
(6) A) 酸性 pH を与える水素イオンと、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在する鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンと、

D) 殆んどすべてが三価の状態であるクロムイオンと、

E) 不動態皮膜に初期硬度および清浄性を付与するのに有効な量で存在する溶に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸、並びに溶に可溶で且つ相容性のあるその塩とから成り、上記有機酸は次の構造式を有しており、



式中、 a は 0~6 の整数であり、 b は 1~3 の整数であり、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の炭素原子を含むアルキル基、アルケニル基あるいはアリール基を表わし、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在する鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンと、

D) 殆んどすべてが三価の状態で存在し、且つクロム酸塩皮膜を生成するのに有効な量で存在するクロムイオンと、

E) 酸化剤の減少を抑え、且つ溶液の pH の上昇を抑制するのに有効な量で存在する 1-ヒドロキシエチリデン-1,1 ジホスホン酸およびクエン酸並びに溶に可溶で且つ相容性のあるこれらの塩の混合物から成る安定剤とから成り、基質にクロム酸塩の不動態皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

(9) 成分 A が酸によつて供給されることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 8 項のいずれかに記載の酸性水溶液。

(10) 上記酸が鉱酸であることを特徴とする特許

基質にクロム酸塩の不動態皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

(7) A) 酸性 pH を与える水素イオンと、

B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在する鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンと、

D) 殆んどすべてが三価の状態であり、且つクロム酸塩皮膜を生成するのに有効な量で存在するクロムイオンと、

F) 不動態皮膜の硬度を増加させ、且つ基質の耐食性を増加させるのに有効な量で存在する溶に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物とから成り、基質にクロム酸塩の不動態皮膜を付与する受容性金属基質処理用酸性水溶液。

(8) A) 酸性 pH を与える水素イオンと、

B) 酸化剤と、

請求の範囲第 9 項記載の水溶液。

(11) 鉱酸が硫酸、硝酸又は塩酸あるいはこれらの混合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 10 項記載の水溶液。

(12) 約 1.2~約 2.5 の pH を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 11 項のいずれかに記載の水溶液。

(13) 約 1.5~約 2.2 の pH を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 12 項のいずれかに記載の水溶液。

(14) 約 1.5~約 2.0 の pH を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 13 項のいずれかに記載の水溶液。

(15) 約 1.8~約 1.9 の pH を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 14 項のいずれかに記載の水溶液。

(16) 上記酸化剤、即ち成分 B が過酸化水素に対する重量等価有効性基準に基づいて計算して約 1~20g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 15 項のいずれかに記載の

水溶液。

(17) 上記酸化剤が過酸化水素に対する重量等価有効性基準に基づいて計算して約 3 ~ 約 7g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 16 項記載の水溶液。

(18) 上記酸化剤が過氧化物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 17 項のいずれかに記載の水溶液。

(19) 上記酸化剤が過酸化水素から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 18 項記載の水溶液。

(20) 上記酸性水溶液中の上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンが、約 10g/L までの量で、例えば約 0.5 ~ 約 10g/L の範囲内に存在することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 19 項のいずれかに記載の方法。

(21) 成分 D が約 1g/L までの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 15 項から第 20 項のいずれかに記載の水溶液。

(22) 成分 D が約 0.02 ~ 約 1g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 21 項記載の

がニッケルから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 27 項のいずれかに記載の水溶液。

(29) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンがモリブデンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 28 項のいずれかに記載の水溶液。

(30) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンがマンガンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 29 項のいずれかに記載の水溶液。

(31) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンがランタンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 30 項のいずれかに記載の水溶液。

(32) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンがランタニド元素混合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 31 項のいずれかに記載の水溶液。

(33) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオン

水溶液。

(23) 成分 D が約 0.1 ~ 約 0.2g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 22 項記載の水溶液。

(24) 鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの追加の金属イオンを、さらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 23 項のいずれかに記載の水溶液。

(25) 追加の金属イオンとしてアルミニウムをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 24 項のいずれかに記載の水溶液。

(26) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンが鉄から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 25 項記載の水溶液。

(27) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオンがコバルトから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項、第 25 項又は第 26 項記載の水溶液。

(28) 上記の少なくとも 1 つの追加の金属イオン

がアルミニウムから成ることを特徴とする特許請求の範囲第 24 項から第 32 項のいずれかに記載の水溶液。

(34) 三価クロムイオン、即ち成分 D が約 0.05g/L から飽和状態までの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項から第 33 項のいずれかに記載の水溶液。

(35) 三価クロムイオンが約 0.2 ~ 約 2g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 34 項記載の水溶液。

(36) 三価クロムイオンが約 0.5 ~ 約 1g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 35 項記載の水溶液。

(37) ハロゲン化物イオンをさらに含む特許請求の範囲第 1 項から第 36 項のいずれかに記載の水溶液。

(38) 上記ハロゲン化物イオンが約 8g/L までの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 37 項記載の水溶液。

(39) 上記ハロゲン化物イオンが約 0.1 ~ 約 2.5g/L

の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第38項記載の水溶液。

(40) 上記ハロゲン化物イオンが約2g/Lまでの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第37項記載の水溶液。

(41) 上記ハロゲン化物イオンが約0.1~0.5g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第40項記載の水溶液。

(42) 表面活性剤をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第41項のいずれかに記載の水溶液。

(43) 上記表面活性剤が約1g/Lまでの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第42項記載の水溶液。

(44) 上記表面活性剤が約50~約100mg/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第43項記載の水溶液。

(45) 約15g/Lまでの量で硫酸塩イオンをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第44項のいずれかに記載の水溶液。

イオンをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項、第3項あるいは第4項のいずれかに記載の、又は特許請求の範囲第2項、第3項あるいは第4項に従属する時の特許請求の範囲第6項から第50項のいずれかに記載の水溶液。

(52) 約1.0~約4g/Lの量でセリウムイオンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第51項記載の水溶液。

(53) 上記セリウムイオンが約0.5~約10g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の、又は特許請求の範囲第8項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第52項記載の水溶液。

(54) 上記セリウムイオンが約1.0~約4g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第53項記載の水溶液。

(55) 約0.5~約10g/Lの量でセリウムイオンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第52項のいずれかに記載の酸性水溶液。

(56) 酸性水溶液が約1~約4g/Lの量のセリウ

(46) 約0.5~約5g/Lの量で硫酸塩イオンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第45項記載の水溶液。

(47) 上記鉄イオンが約0.05~約0.5g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の、又は特許請求の範囲第4項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第46項のいずれかに記載の水溶液。

(48) 上記鉄イオンが約0.1~約0.2g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第47項記載の水溶液。

(49) 上記コバルトイオンが約0.02~約1g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の、又は特許請求の範囲第2項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第48項のいずれかに記載の水溶液。

(50) 上記鉄イオンおよび上記コバルトイオンが約0.1~約0.2g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第49項記載の水溶液。

(51) 約0.5~約10g/Lの量で存在するセリウム

イオンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第55項記載の酸性水溶液。

(57) 上記カルボン酸、即ち成分Bが約0.05~約4g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の、又は特許請求の範囲第6項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第56項のいずれかに記載の水溶液。

(58) 上記カルボン酸が約0.1~約1g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第57項記載の水溶液。

(59) 上記有機カルボン酸が、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルコン酸、酒石酸又はクエン酸あるいはこれらの混合物並びにこれらの塩から成ることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の、又は特許請求の範囲第6項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第58項のいずれかに記載の水溶液。

(60) 上記カルボン酸およびその塩がコハク酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(61) 上記カルボン酸およびその塩がマロン酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(62) 上記カルボン酸およびその塩がマレイン酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(63) 上記カルボン酸およびその塩がグルコン酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(64) 上記カルボン酸およびその塩が酒石酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(65) 上記カルボン酸およびその塩がクエン酸から成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項あるいは第58項記載の水溶液。

(66) 上記ケイ酸塩化合物が SiO_2 として計算して約 0.1 ~ 約 5g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の、又は特許請求の範囲第7項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第66項のいずれかに記載の水溶液。

ウム のケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第70項記載の水溶液。

(72) 上記ケイ酸塩化合物が次の構造式を有し、
 $ROH': xSiO_2 : yH_2O$

式中、Rは、アルキル、アルキレン、アルカノール、アリール、又はアルキルアリール基、あるいはこれらの混合物から成る群から選ばれた4つの有機基と置換した第四アンモニウム基を表わし、R'はR又は水素原子を表わし、xは1~3の整数であり、yは0から15の整数であることを特徴とする特許請求の範囲第70項又は第71項記載の水溶液。

(73) 浴に可溶で相容性のある有機カルボン酸又は相容性のあるその塩をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第71項のいずれかに記載の酸性水溶液。

(74) 浴に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸が、不動膜皮膚に初期硬度および清澄性を付与するのに有効な量で存在し、上記有機酸は次の構造式を有しており、

(67) 上記ケイ酸塩化合物が SiO_2 として計算して約 0.1 ~ 約 0.5g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第66項記載の水溶液。

(68) 上記ケイ酸塩化合物が約 2g/L までの量で存在する、無機浴に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の、又は特許請求の範囲第7項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第67項のいずれかに記載の水溶液。

(69) 上記ケイ酸塩化合物が、約 2g/L までの量で存在するアルカリ金属又はアンモニウムのケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第68項記載の水溶液。

(70) 上記ケイ酸塩化合物が、 SiO_2 として計算して約 0.01 ~ 約 5g/L の量で存在する第四アンモニウムのケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第7項又は第9項から第67項のいずれかに記載の水溶液。

(71) 上記ケイ酸塩化合物が、 SiO_2 として計算して約 0.1 ~ 約 0.5g/L の量で存在する第四アンモニ



式中、aは0~6の整数であり、bは1~3の整数であり、Rは $O_1 \sim O_6$ の炭素原子を含むアルキル基、アルケニル基あるいはアリール基を表わし、

並びに浴に可溶で且つ相容性のある上記カルボン酸の塩が存在することを特徴とする特許請求の範囲第72項記載の水溶液。

(75) 上記カルボン酸が約 0.05 ~ 約 4g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第73項記載の水溶液。

(76) 上記カルボン酸が約 0.1 ~ 約 1g/L の量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第74項記載の水溶液。

(77) 上記有機カルボン酸が、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルコン酸、酒石酸又はクエン酸あるいはこれらの混合物並びにこれらの塩から成ることを特徴とする特許請求の範囲第73項、第74項あるいは第75項記載の水溶液。

(78) 上記1-ヒドロキシエチリデン-1,1ジホスホン酸、即ち成分6が約 0.05 ~ 約 3g/L の量で

存在することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の、又は特許請求の範囲第8項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第76項のいずれかに記載の水溶液。

(79) 上記1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が約0.1~約0.5g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第77項記載の水溶液。

(80) 上記クエン酸が約0.1~約10g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の、又は特許請求の範囲第8項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第78項記載の水溶液。

(81) 上記クエン酸が約0.5~約1.5g/Lの量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第79項記載の水溶液。

(82) 水で希釈することができ、且つA) 酸性pHを与える水素イオンと、B) 酸化剤と、C) 鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにそれらの混合物から成る群から

選ばれた少なくとも1つの金属イオンとを添加することにより、基質にクロム酸塩不動態皮膜を付与する受容性金属基の処理に適ましい作動浴を生成する水性濃縮物であつて、この水性濃縮物は殆んどすべてが三価の状態で存在する約10~約80g/Lのクロムイオンと、 SiO_2 として計算して約5~約50g/Lの有機第四アンモニウムのクイ酸塩とから成つていることを特徴とする水性濃縮物。

(83) 約50g/Lまでのハロゲン化物イオンをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第81項記載の水性濃縮物。

(84) 約5g/Lまでの量で存在する表面活性剤をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第81項又は第82項記載の水性濃縮物。

(85) 実施例2.1、2.2、2.3、2.4、2.5B、2.5D、2.6、2.7又は2.8において特に述べられたものとはほぼ同様な、特許請求の範囲第4項記載の水溶液。

(86) $4^\circ\sim 66^\circ\text{C}$ (約 $40^\circ\sim 150^\circ\text{F}$)の温度で、基質に不動態皮膜を形成するのに充分な時間、特許

請求の範囲第4項記載の、又は特許請求の範囲第4項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第84項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動態皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(87) 添付の実施例2.1から2.4、2.5B、2.5D、2.5D、2.6、2.7又は2.8のいずれかにおいて特に述べられているものとはほぼ同様な、特許請求の範囲第85項記載の方法。

(88) 特許請求の範囲第85項又は第86項記載の方法によつて不動態が設けられた受容性基質。

(89) 実施例1.1又は1.2において特に述べられたものとはほぼ同様な、特許請求の範囲第2項記載の水溶液。

(90) $4^\circ\sim 66^\circ\text{C}$ (約 $40^\circ\sim 150^\circ\text{F}$)の温度で、基質に不動態皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第2項記載の、又は特許請求の範囲第2項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の

範囲第88項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質に不動態皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(91) 実施例1.1又は1.2において特に述べられたものとはほぼ同様な、特許請求の範囲第89項記載の方法。

(92) 特許請求の範囲第89項又は第90項記載の方法によつて不動態が設けられた受容性基質。

(93) 実施例3.1、3.2、3.3、3.4又は3.5のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第5項記載の水溶液。

(94) $4^\circ\sim 66^\circ\text{C}$ (約 $40^\circ\sim 150^\circ\text{F}$)の温度で、基質に不動態皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第5項記載の、又は特許請求の範囲第5項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第92項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質に不動態皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(95) 添付の実施例3.1、3.2、3.3、3.4又は

3.5 のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第93項記載の方法。

(96) 特許請求の範囲第93項又は第94項記載の方法によつて不動膜が設けられた受容性基質。

(97) 実施例4.1、4.2又は4.3のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第6項記載の水溶液。

(98) 4°~66℃(約40°~約150°F)の温度で、基質に不動膜皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第6項記載の、又は特許請求の範囲第6項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第96項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動膜皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(99) 添付の実施例4.1、4.2又は4.3のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第97項記載の方法。

(100) 特許請求の範囲第97項又は第98項記載の方法によつて不動膜が設けられた受容性基質。

と少なくとも約1秒間接触させ、その後、不動膜形成し且つ水洗処理した基質を乾燥させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動膜皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(104) 添付の実施例5.1~5.8のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第101項又は第102項記載の方法。

(105) 特許請求の範囲第101項、第102項又は第103項記載の方法によつて不動膜が設けられた受容性基質。

(106) 添付の実施例6.1~6.8のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第8項記載の水溶液。

(107) 4°~66℃(約40°~約150°F)の温度で、基質に不動膜皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第8項記載の、又は特許請求の範囲第8項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第105項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質に不動膜皮膜を付与する受容性金

(101) 実施例5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7又は5.8のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第7項記載の水溶液。

(102) 4°~66℃(約40°~約150°F)の温度で、基質に不動膜皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第7項記載の、又は特許請求の範囲第7項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第100項記載の溶液を基質と接触させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動膜皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(103) 4°~66℃(約40°~約150°F)の温度で、基質に不動膜皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第7項記載の、又は特許請求の範囲第7項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第100項記載の溶液を基質と接触させ、不動膜皮膜に耐食性および硬度を付与するのに充分な量で存在する溶可溶性で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含む希釈水洗水溶液を不動膜形成基質

属基質の処理方法。

(108) 4°~66℃(約40°~約150°F)の温度で、基質に不動膜皮膜を形成するのに充分な時間、特許請求の範囲第8項記載の、又は特許請求の範囲第8項に従属する時の特許請求の範囲第9項から第80項のいずれかに記載の、あるいは特許請求の範囲第105項記載の溶液を基質と接触させ、不動膜皮膜に耐食性および硬度を付与するのに充分な量で存在する溶可溶性で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含む希釈水洗水溶液を不動膜形成基質と少なくとも約1秒間接触させ、その後、不動膜形成し且つすすぎ処理した基質を乾燥させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動膜皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(109) 添付の実施例6.1~6.8のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第106項又は第107項記載の方法。

(110) 特許請求の範囲第106項、第107項又は第108項記載の方法によつて不動膜が設けられた受容性基質。

(111) 殆んどすべてが三価の状態のクロムイオンと、約 1.2 ~ 約 2.8 の pH を与える水素イオンと、酸化剤と、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド混合物およびセリウム並びにこれらの混合物を有効量含有する酸性水溶液を生成し；基質に不動態皮膜を形成するのに充分な時間、上記酸性水溶液を基質と接触させ、不動態皮膜に硬度を、且つ基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在する溶に可溶性で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含む希釈水洗水溶液を不動態形成基質と少なくとも約 1 秒間接触させ、その後、不動態形成およびすぎ処理した基質を乾燥させる段階から成る、基質にクロム酸塩不動態皮膜を付与する受容性金属基質の処理方法。

(112) 不動態形成基質を上記ケイ酸塩水洗水溶液と接触させる前に、上記不動態形成基質を水洗する段階をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 110 項記載の方法。

(113) 上記水洗水溶液が、810_gとして計算して約

1 ~ 40g/L の上記ケイ酸塩化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 111 項あるいは第 112 項記載の方法。

(114) 上記水洗水溶液が 810_gとして計算して約 5 ~ 約 15g/L の上記ケイ酸塩化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 112 項記載の方法。

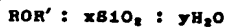
(115) 上記ケイ酸塩化合物が無機化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 110 項 ~ 第 113 項のいずれかに記載の方法。

(116) 上記無機ケイ酸化合物がアルカリ金属又はアンモニアのケイ酸塩から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 114 項記載の方法。

(117) 上記ケイ酸塩化合物が有機ケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 113 項のいずれかに記載の方法。

(118) 上記有機ケイ酸塩化合物が第四アンモニウムのケイ酸塩化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 116 項記載の方法。

(119) 上記有機ケイ酸塩化合物が次の構造式を有し、



式中、R はアルキル基、アルキレン基、アルカノール基、アリール基、アルキルアリール基あるいはこれらの混合物から成る群から選ばれた 4 つの有機基で置換された第四アンモニウム基を表わし、R' は水素原子を表わし、x は 1 ~ 3 の整数であり、さらに y は 0 ~ 15 の整数であることを特徴とする特許請求の範囲第 116 項又は第 117 項記載の方法。

(120) 上記水洗水溶液が 10° ~ 66°C (約 50° ~ 約 150°F) の温度であることを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 118 項のいずれかに記載の方法。

(121) 不動態形成基質を上記水洗水溶液と接触させる段階が、約 1 分までの少なくとも約 1 秒間行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 119 項のいずれかに記載の方法。

(122) 上記水洗水溶液が、約 0.05 ~ 約 5g/L の相容性界面剤をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 120 項のいずれかに記載の方法。

(123) 上記水洗水溶液が、約 1 ~ 約 50g/L の乳化性オイルをさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 121 項のいずれかに記載の方法。

(124) 上記水洗水溶液が、約 0.1 ~ 約 1g/L の量でアルカリ金属又はアンモニアの亜硝酸塩あるいはこれらの混合物をさらに含むことを特徴とする特許請求の範囲第 110 項から第 121 項のいずれかに記載の方法。

(125) 添付の実施例 7.1、7.2A から 7.2N、又は 7.3A から 7.3F のいずれかにおいて特に述べられたものとはほぼ同様な特許請求の範囲第 110 項記載の方法。

(126) 特許請求の範囲第 110 項から第 124 項のいずれかに記載の方法により処理された受容性基質。

(127) 処理された表面が亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金から成ることを特徴とする特許請求の範囲第 87 項、第 91 項、第 95 項、第 99 項、第 104 項、第 109

項又は第125項記載の受容性基質。

3. 発明の詳細な説明

本発明はクロム不動膜の外観を付与する金属表面の不動膜化に関する。

亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金およびアルミニウムの表面を処理して、これらの耐食性を改良し且つこれらに黄色皮膜又はクロム仕上げ様の青色光沢皮膜を付与することによりこれら表面の外観をさらに高めるために、種々のクロム含有水溶液が今日までに使用され、あるいは提案されている。このような処理溶液は最初六価のクロムを含んでいたが、最近ではクロム成分は六価と三価の混合物とが存在している。三価クロムは毒性が少ないこと、また三価クロムを含む腐水の処理が簡略化され且つ飽和化されたために、クロム成分がほぼ完全に三価のものである不動膜溶液が商業的に使用されるようになり、且つその使用が増加している。しかしながら、このような従来の三価クロム不動膜溶液は、亜鉛および亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、およびアル

ミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金の表面に良好な耐食性を付与する場合、従来の六価クロム不動膜溶液より幾分効果が悪いことがわかった。従つて、三価クロム不動膜溶液およびその製法にはさらに改良の余地があつた。

六価クロム不動膜溶液は優れた防食性と共に、ASTM仕様書において承認され且つ詳述されている炭素鋼色不動膜皮膜を通常提供する。従来、三価クロムの不動皮膜は純粋な炭青色を有し、且つ黄色六価不動膜皮膜より防食性が劣っている。この問題は従来のシアン化物亜鉛およびカドミウムめつき方法を酸およびアルカリ性無シアン化物めつき浴に変えることによりさらに悪化した。なお、上記無シアン化物めつき浴は、クロム不動膜処理に対して受容性のない金属めつき層を形成するものである。

金属表面を処理する代表的な従来の組成物および方法は、米国特許第2393,663号；第2559,878号；第3,090,710号；第3,553,034号；第3,755,018号；

第3,795,549号；第3,880,772号；第3,932,198号；第4,126,490号；第4,171,231号；英国特許第886,517号および第1,461,244号；並びに独逸特許第2,526,832号に開示されている。

最も広い意味によれば、本発明は、

- A) 酸性 pH を与える水素イオンと、
- B) 酸化剤と、

C) 処理した基質に耐食性を付与するのに有効な量の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物の少なくとも1つとから成る、受容性金属基質に不動膜皮膜を付与する処理において有用な酸性水溶液を提供するものである。

本発明はアルカリ且つ酸性無シアン化物亜鉛およびカドミウム電着物に耐食性を付与する処理に特に適用することができるが、これらに限定するものではない。特に、満足な結果は、光沢のある、且つ半光沢の装飾亜鉛およびカドミウム電着物上において得られるが、有益な結果は、また亜鉛めつき基質、亜鉛ダイカストのような亜鉛および亜

鉛合金並びにカドミウムから成る基質又は主にカドミウムから成るカドミウム合金上においても得られる。ここに記載の種々の態様における発明は、特に亜鉛および亜鉛合金の表面の処理に向けられているが、有益な結果は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金の表面に不動膜皮膜あるいは塗膜を形成する処理においても得られることが観察された。従つて、本発明は広い意味において、開示する方法のパラメータに従つて本発明の溶液と接触する時に不動膜皮膜の形成を受入れる金属、即ち受容性金属の表面処理に適用できるものである。

本発明の方法によれば、亜鉛、カドミウム、亜鉛合金、カドミウム合金、アルミニウムおよびマグネシウムの表面が、4°~66°C (約40°から約150°F) までの範囲の温度で通常約10秒から約1分までの範囲の時間、酸性処理水溶液と接触され、所望の不動膜皮膜を形成する。

下記に詳述される本発明の種々の特徴による処理浴組成は、所望の不動膜皮膜を形成するのに充

分を時間、スプレー、浸漬、充満等により処理すべき基質に塗布される。処理溶液は約 4° ~ 約 66° C (約 40° ~ 約 150° F) の温度範囲で制御され、 21° ~ 32° C (約 70° ~ 約 90° F) の温度範囲が好ましい。 32° C (約 90° F) 以上の温度では、使用する過酸物の種類の酸化剤を急速に減少させ、一方、 21° C (約 70° F) 以下の温度では、浴の活性が低下し、そのため高目の温度で短時間に得られるものと同じ厚さおよび色彩強度の不動態皮膜を達成するためには、より長い接触時間が必要となる。通常、約 20 又は 30 秒から約 1 分の接触時間で充分であるが、一般的に約 30 秒の接触時間が好ましい。

本発明の第 1 の態様によれば、クロムイオンを含まず、且つ亜鉛、カドミウムおよびアルミニウム並びにそれらの合金の表面に耐食性を与えるのに有効な不動態溶液が提供される。

本発明のこの態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、アルミニウムおよびマンガンの表面に澄んだ青色光沢又は澄んだ黄褐色の不動態皮膜を選択的に付与し且つ耐食性を与える

びコバルトイオンとを含んでいる。さらに処理溶液は、浴をさらに活性化し且つ澄んだ黄褐色不動態皮膜の形成を促進させるのに有効な量で存在するセリウムイオンを任意に含むことができる。さらに処理溶液は、不動態皮膜の硬度を増加させるフッ化物、塩化物および臭化物のイオンのようなハロゲン化物イオン並びに処理される基質との効果的な接触を達成させる好ましくは少量の 1 つ又はそれ以上の相容性潤滑剤を任意に含むことができる。

鉄およびコバルトイオンは、硫酸塩、硝酸塩、又はハロゲン化物の塩のような浴に可溶で且つ相容性のある塩として浴に好都合に導入される。処理浴を適切に活性化するための鉄およびコバルトの結合イオンの濃度は、約 0.02 ~ 約 1 g/l の範囲内に、好ましくは約 0.1 ~ 約 0.2 g/l の範囲内に制御される。鉄およびコバルトイオンは、それぞれ約 0.01 ~ 約 0.5 g/l の量で存在し、それぞれ約 0.05 ~ 約 0.1 g/l の量が好ましい。

黄褐色の外観を有する不動態皮膜が望まれる時、

のに効果的な処理溶液および方法を提供することである。さらに本発明は、制御および操作が簡単で且つ能率的で経済的な方法の特徴とする。

本発明の第 1 の態様の利益および利点は、組成上特徴のある酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記酸性水溶液はこの必須成分として、水素イオン、酸化剤、鉄およびコバルトイオンを含んでおり、上記水素イオンは約 1.2 ~ 約 2.5 の溶液 pH を与えるものが好ましく、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて好都合に導入され、上記酸化剤は過酸化水素自体が好ましく且つ約 1 ~ 約 20 g/l の量で存在するのが好ましく、上記鉄およびコバルトイオンは処理基質に耐食性を付与するのに有効な量で存在し、約 0.02 ~ 約 1 g/l の量で存在するのが好ましく、これにより青色光沢の、又は澄んだ不動態皮膜が形成される。

上記処理溶液は、金属表面を活性化し且つその金属表面に不動態皮膜を形成するのに有効な量の酸化剤と、浴を活性化し且つ不動態皮膜に必須の初期硬度を付与するのに有効な量で存在する鉄およ

処理浴は、この浴をさらに活性化し且つ澄んだ黄色、好ましくは黄褐色を、処理すべき基質上の不動態皮膜に付与するのに有効な量のセリウムイオンをさらに含むことができる。上記セリウムイオンは、硫酸セリウム ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)；塩化セリウム ($\text{CeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) のようなハロゲン化物；又は硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) のような硝酸塩の浴に可溶で且つ相容性のあるセリウム塩の形で導入される。通常、少なくとも幾つかのセリウムイオンは四価の状態で浴に導入され、不動態皮膜に四価のセリウムイオンの独特の黄色を付与する。過酸化水素のような成る種の酸化剤は、大部分の作業浴において一般的酸性条件下で還元剤として作用し且つ四価のセリウムイオンの幾らかを三価の状態に還元する。しかしながら、過酸化水素のような酸化剤は、基質の界面における一般的に高い pH のために、基質が処理される時に還元剤から酸化剤に戻り、少なくとも幾らかの三価セリウムイオンを四価の状態に酸化する。上記四価のセリウムイオンは皮膜中に付着

され且つ独特の黄色を皮膜に付与する。従つて、過酸化水素のような酸化剤を使用する時、所望ならば、すべてセリウムイオンを最初から三個の状態で操作浴に導入することができる。上記三個のセリウムイオンの一部は基質の界面において四個に酸化されている。不動態皮膜は通常三個と四個のセリウム化合物の混合物を含んでおり、皮膜の黄色の強さは存在する四個セリウム化合物の濃度によつて支配される。セリウムイオンは、不動態皮膜に淡黄色を付与することに加えて、処理基質の耐食性をも改良する。硫酸セリウム化合物は難溶性であるために、溶解した硫酸セリウムを内部に含む希釈硫酸溶液のような酸性溶液の形で浴に加えられるのが好ましい。

操作浴中のセリウムイオンの濃度は約 0.5 ~ 約 10 g/L の範囲内にあり、約 1.0 ~ 約 4.0 g/L の濃度が好ましい。セリウムイオンの濃度は所望の黄色皮膜の色彩強度によつて幾分左右され、セリウムイオンの高い濃度では不動態皮膜の黄色がそれに応じて強くなる。

濃物は、必要に応じて使用されるセリウムイオンおよび酸化剤を別個に加えた水によつて希釈され、望ましい濃度範囲内に各成分を含む浴を生成する。同様に、浴を連続的に、又は断続的に補給することは、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分の濃縮物を用いることにより行なわれ、上記セリウムイオンおよび酸化剤は操作浴に個々に別々に加えられる。通常、浴組成濃縮物は約 0.5 ~ 約 50 g/L の鉄およびコバルトイオン、約 20 g/L までのハロゲン化物イオンおよび必要ならば約 5 g/L までの量の好適な表面活性剤を含む。このような組成濃縮物は、必要に応じてセリウムイオンおよび酸化剤が加えられている約 95 容量パーセントの水で希釈され、所定範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。過酸化水素のような酸化剤は、例えば、好ましくは約 35 ~ 40 容量パーセントの過酸化水素を含む市販の形で浴に別個に導入される。

上述したように、硫酸セリウムは溶解度が低いので、酸性水溶液の形で操作浴に導入するのが望ましい。通常、過酸化水素成分以外の他の活性成分

コストの点を考慮し、セリウムイオンは、主成分としてセリウム化合物を含むランタニド元素系の金属の稀土類塩の市販混合物として導入されるのが好ましい。1つのそのような市販の原料は、主として $\text{CeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含有の固体を約 45% 含む塩化セリウム溶液である。この塩化セリウム溶液は、最低 99 パーセントの全稀土類酸化物 (REO) を含む製品コード 5310 の下でニューヨーク、ホワイト・プレインズ (White Plains) のモリコープ・インク (Molycorp, Inc.) によつて販売されている REO 濃縮物から得られる。上記全稀土類酸化物には、 CeO_2 が 96%、 La_2O_3 が 2.7%、 Nd_2O_3 が 1% および Pr_2O_3 が 0.3% 含まれている。硫酸セリウム溶液は、主として $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含有の固体を約 42% 含んでおり、且つ同様の少量の他の稀土類金属化合物を含む製品コード 5310 から同様に調製され、この製品は同じ会社から市販されている。

本発明の第 1 の態様による操作浴は、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を用いることにより好都合に調製される。上記濃

と共に濃縮物を生成するのに必要な高い濃度で硫酸セリウムを使用することは、セリウム化合物の沈殿を引起す。セリウムをハロゲン化物又は硝酸塩として導入する時でも、他の成分によつて導入された濃縮物中における硫酸塩イオンの存在により沈殿が生じる。

従つて、セリウム濃縮物は別個の添加成分として生成されるのが好ましく、また約 200 ~ 約 320 g/L、好ましくは約 60 ~ 100 g/L のセリウムイオン濃度を有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液が好ましい。このようなセリウム濃縮物はモリコープ・インクから入手できる上記の市販原料から好都合に調製できる。

処理浴は約 1.2 ~ 約 2.5 の pH を与える量で水素イオンを含むのが好ましく、また pH の範囲は約 1.5 ~ 約 2.0 が好ましい。所望の pH 範囲内に操作浴を酸性化することは、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、酢酸又はプロピオン酸のような種々の鉱酸および有機酸によつて達成される。なお、上記酸のうち、硫酸と硝酸が好ましい。浴中における硫酸塩イオ

ンの存在は、基質に所望の不動態を形成する場合に有益であることがわかつた。上記硫酸イオンは硫酸の添加又は他の浴成分の硫酸塩によつて導入される。硫酸塩イオン濃度は約 15g/L までの量的範囲内にあり、約 0.5 ~ 約 5g/L の濃度範囲が好ましい。

処理浴はさらに単一又は複数の酸化剤をさらに含み、これら酸化剤は浴に相容性のものであり、過酸化水素およびアルカリ金属の過酸化物のような金属過酸化物を含めた過酸化物が好ましい。約 25 ~ 約 60 容量%の過酸化物を含む市販の過酸化水素それ自体が好ましい原料である。使用可能な他の過酸化物としては過酸化亜鉛がある。さらに、アンモニウムおよびアルカリ金属の過硫酸塩もまた、酸化剤として有効であることがわかつた。

酸化剤又は酸化剤の混合物の濃度は、処理基質の表面に所望の外観を付与するために制御される。通常、酸化剤の濃度は、過酸化水素に対する重量等価有効基準に基づいて計算して約 1 ~ 約 20g/L の範囲内であり、好ましくは約 3 ~ 約 7g/L であ

る。mg/L の濃度が好ましい。

処理浴中で使用するのにふさわしい湿潤剤としては、例えばフルオラド (Fluorad) FO 98 のようなフルオラド商標名の下で 3M 社から入手できる脂肪族フルオロカーボンスルホネートがあり、上記フルオラド FO 98 は不発泡性湿潤剤である。作業浴中において約 100 mg/L の湿潤剤を使用することは、不動態皮膚の色および硬度を改良させる。望ましい湿潤剤の第 2 のランクはコハク酸塩のスルホ誘導体である。このランクの 1 つの例としてはアエロゾール (Aerosol) MA-80 があり、これはスルホコハク酸のジヘチシルエステルであり、アメリカン・シアナミド・カンパニー (American Cyanamid Company) から市販されている。望ましい湿潤剤の第 3 のランクは、ナフタレンのスルホン酸塩であり、これらは例えばペトロケミカル・カンパニーから入手できるペトロ (Petro) BA のような直鎖アルキルナフタレンスルホネートである。

本発明の第 2 の態様によれば、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金、並びにアルミ

る。

任意であるが好ましい成分として、浴は塩素イオン、臭素イオンおよびフッ素イオンを含めたハロゲン化物イオンを含有することができ、これらイオンは処理基質上の不動態皮膚の硬度を高めることがわかつた。ハロゲン化物イオン又はこれらの混合物は、これらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩並びに上記において挙げた金属イオンの塩を使用することにより導入される。浴におけるハロゲン化物成分全体の濃度は、通常約 8g/L 以下であり、約 0.1 ~ 約 25g/L の濃度が一般的である。

本発明の第 2、第 4 および第 5 の態様において、浴中のハロゲン化物成分全体の濃度は通常約 2g/L 以下であり、約 0.1 ~ 約 0.5g/L の濃度が一般的である。

上記事項に加えて、わずかな有効量の種々の浴相容性湿潤剤を使用することは、また付着不動態皮膚の性質に有益な結果を与える。湿潤剤は、使用時に約 1g/L 以下の濃度で存在し、約 50 ~ 約 100

ニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し且つ望ましい表面仕上げを付与するのに有効な処理溶液および方法が提供される。上記表面仕上げは透明光沢から淡青色光沢の外観に及ぶ。また上記方法は制御および操作が簡単であり、且つ効率的で経済的な操作を有する。本発明のこの態様および第 3 から第 7 項の態様はすべて三価のクロムイオンを利用する。

本発明の第 2 態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約 0.05g/L から飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、好ましくは約 1.5 ~ 約 2.2 の pH 溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような酸によつて有利に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約 1 ~ 約 20g/L の量で存在する酸化剤と、処理基質に大きな耐食性を付与し且つ浴を活性化して処理基質にクロム不動態皮膚を形成するのに有効

な量で存在するコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン、ランタニド元素混合物およびこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンとさらに組み合わせられ、例えば第二鉄の状態で、好ましくは約0.05～約0.5g/Lの量で存在する鉄イオンとを含んでいる。本発明の第1態様について述べたように、溶液は皮膜に初期硬度を付与するハロゲン化物イオン、並びに湿潤剤をさらに任意に含むことができる。

本発明のこの第2態様の場合、第1態様と同様に裝飾至鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

処理溶液は、水和三価クロムを活性化し金属表面にクロム皮膜を形成するのに有効な量の酸化剤と、約0.05～約0.5g/Lの範囲の濃度で第二鉄の状態で操作浴中に存在する鉄イオンと、ゼラチン状クロム酸塩皮膜に後分初期硬度を付与するのに有

効な量で存在するコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタンおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。

三価のクロムイオンは、硫酸クロム ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)、ミョウバンクロム ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$)、塩化クロム (CrCl_3)、臭化クロム (CrBr_3)、フッ化クロム (CrF_3)、又は硝酸クロム (CrNO_3) のような浴に可溶で且つ相容性のある塩の形で導入される。三価のクロムイオンは、この技術分野において周知のタイプのものであり且つすべての六価クロムを三価の状態にほぼ完全に化学量論的に還元する適切な還元剤を使用して、六価クロムイオンを含む溶液を還元することによつても導入される。

処理溶液中の三価クロムイオンの濃度は、約0.05g/Lの低い値から飽和までに及ぶが、約0.2～2g/Lの量が好ましい。通常、操作浴は約0.5～約1g/Lの三価クロムイオンを含む。

さらに処理溶液は好ましくは約0.05～約0.5g/Lの量の鉄イオンを含有するが、約0.1～約0.2g/L

の範囲内の濃度がより好ましい。操作浴中の鉄イオンは、第一鉄の形で加えられるけれども、溶酸化剤の存在のために主に第二鉄の状態にある。クロムイオンの場合のように、鉄イオンは硫酸第一アンモニウム、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、又はハロゲン化鉄塩のような浴に可溶で且つ相容性のある鉄塩の形で浴に加えられる。上記の鉄イオンのうち、硫酸第二鉄が好ましい。なぜならばそれは経済的であり且つその使用により望ましい硫酸塩イオンが溶液中に導入されるからである。

鉄イオンの他に、浴はさらにコバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンを含む。これら金属イオン又は金属イオンの混合物は、鉄イオンの場合のように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物のようを浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として有利に導入される。経済的な理由のために、ランタンイオンは純粋なランタン化合物としてではなく、主成分としてランタン化合物を含むランタニド系の

金属の希土類塩の混合物（以下「ランタニド混合物」と述べる）として導入されるのが好ましい。本発明の実施の際、使用するのに望ましい市販のランタニド混合物は、ニューヨーク州、ホワイト・ブレインズのモリコープ・インクから入手できるランタナム-レア・アース・クロリド (Lanthanum-Rare Earth Chloride)、製品コード 5240 である。この生成物は一般式 $\text{La-REO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を有しており、約55～60重量%の固体を含む溶液として入手できる。上記溶液は、約60%の酸化ランタン (La_2O_3)、21.5%の酸化ネオジム (Nd_2O_3)、10%の酸化セリウム (CeO_2)、7.5%酸化プラセオジム (Pr_2O_3) および1%の残渣 REO から成る少なくとも46重量%の全 REO を含む希土類酸化物 (REO) から調製される。

溶液中におけるこのような他の希土類金属の存在は悪影響を及ぼすものではない。これら希土類金属は低濃度で存在し且つ不動態皮膜を形成する際に処理溶液の活性化に寄与する。

処理浴を適切に活性化させる追加の金属イオン

の濃度は、約 0.02 ~ 約 1g/L の濃度を与えるように制御され、約 0.1 ~ 約 0.2g/L の濃度が好ましい。

本発明のこの第 2 態様による操作液は、酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を使用することにより有利に調製される。上記濃縮物は、望ましい濃度範囲内に成分を含む液を生成するように水で希釈できるものである。同様に、連続的に又は断続的に液を補充することは、操作液に別個に加えられる酸化剤を除く活性成分の濃縮物を使用して行なわれる。通常、液組成濃縮物は、約 10 ~ 約 80 g/L のクロムイオンと、約 0.5 ~ 約 10g/L の鉄イオンと、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン、ランタニド混合物又はこれらの混合物から成る群の約 5 ~ 約 50g/L の少なくとも 1 つの追加の金属イオンと、約 20g/L までのハロゲン化物イオンと、もし使用するならば約 5g/L までの量の望ましい表面活性剤とを含む。このような組成濃縮物は約 98.5 重量%の水で希釈され、所定範囲内の活性成分を含む操作液を生成することができる。過酸化水素のような酸化剤は、例え

ば約 35 ~ 40 容量パーセントの過酸化水素を含む市販の状態で液に別個に導入されるのが好ましい。

本発明の第 3 の態様によれば、従来の六価クロム不動態溶液を用いてこれまでに得られた耐食性に近い、又は匹敵する改良耐食性を付与する澄んだ淡黄色不動態皮膜を、亜鉛、亜鉛合金、カドミウム合金、アルミニウムおよびマグネシウムの表面に形成するのに有効な処理液および方法が提供される。さらに本発明は、制御および操作が簡単で且つ能率的で経済的な方法を特徴とする。

本発明の第 3 態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従って、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約 0.05g/L から飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、好ましくは約 1.2 ~ 約 2.5 の pH 溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によって好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約 1 ~ 約 20g/L の量で存在する酸化剤と、液を

活性化して、処理基質に澄んだ淡黄色クロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在するセリウムイオンとを含んでいる。

処理溶液中には、セリウムイオンの他に、液をさらに活性化させ不動態皮膜を形成するための鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン、ランタニド元素混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた追加の金属イオンが任意にさらに含まれるのが好ましい。本発明の上記態様について述べたように、溶液は少量の還元剤の他に、皮膜に硬度を付与するハロゲン化物イオンを任意にさらに含むことができる。本発明のこの第 3 の態様における処理溶液の場合、セリウムイオンは本発明の第 1 の態様について述べた方法と同様にして導入される。

セリウムイオンに加えて、液は鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン、ランタニド混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの追加の金属イオンをさらに任意に含むのが好ましい。このような金

属イオンは、第 2 態様についてすでに述べた方法と同様にして本発明のこの第 3 態様における処理溶液中に導入される。

本発明のこの第 3 の態様による操作液は、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分を含む濃縮物を用いることにより好都合に調製され、上記濃縮物はセリウムイオンおよび酸化剤を別々に加えた水により希釈され、望ましい濃度範囲に成分を含む液を生成する。同様に、液を連続的に、又は断続的に補充することは、セリウムイオンおよび酸化剤を除く活性成分の濃縮物を使用して達成され、上記セリウムイオンと酸化剤はそれぞれ別々に操作液に加えられる。通常、液組成濃縮物は、約 10 ~ 約 80g/L のクロムイオンと、約 0.5 ~ 約 50g/L の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の追加の金属イオンと、約 20g/L までのハロゲン化物イオンと、もし使用するならば約 5g/L までの量の望ましい表面活性剤とを含むことができる。このような構成濃縮物

は、セリウムイオンおよび酸化剤を加えた約 80 容量多の水で希釈され、上記した範囲内に活性成分を含む操作液を生成する。過酸化水素のような酸化剤は、例えば好ましくは約 35 ~ 40 容量多の過酸化水素を含む市販の状態で浴に別個に導入される。

上記において説明したように、硫酸セリウムは溶解度が低いので、酸性水溶液の状態で操作浴に導入するのが望ましい。通常、過酸化物成分以外の残りの活性成分と共に過酸化物を生成するのに必要な高濃度の硫酸セリウムを使用すると、セリウム化合物が沈殿する。セリウムがハロゲン化物又は硝酸塩として導入される時でさえ、他の成分によつて導入される過酸化物中における硫酸イオンの存在により、沈殿が生じる。従つて、セリウム過酸化物は別個の添加成分生成されるのが好ましく、且つ約 200 ~ 約 320 g/l および約 60 ~ 100 g/l のセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第一セリウムの酸性水溶液から成る。このようなセリウム過酸化物は、モリコーブ・イン

クから入手できる上記市販原料より供給される。

本発明の第 4 態様によれば、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から炭青光沢、黄色様紅色の外観に及び、また改良透明性および初期硬度を有する不動態皮膜を生成する望ましい表面の仕上げを付与するのに有効な処理溶液および方法が提供され、この方法は制御および操作が簡単で且つ能率のおよび経済的である。

本発明の第 4 態様の利益および利点は、この特徴的な組成に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより達成される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約 0.05 g/l から飽和までの濃度で存在するクロムイオンと、(ただしこのクロムイオンは第 2 および第 3 態様について述べたように導入される)、好ましくは約 1.2 ~ 約 2.5 の pH 溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような酸液によつて好都合に導入される水素イオンと、好まし

くは過酸化水素それ自体であり、好ましくは約 1 ~ 約 20 g/l の量で存在する酸化剤と、不動態皮膜に初期硬度および透明性を付与するのに有効な量の、浴に可溶で且つ相容性の有機カルボン酸と、(ただしこの有機酸は次の構造式を有しており、



式中、 a は 0 ~ 6 の整数、 b は 1 ~ 3 の整数であり、 R は C_1 ~ C_6 の炭素原子を含むアルキル基、アルケニル基、又はアリール基を被覆するものであり、浴に可溶で且つ相容性のある上記酸の塩と、浴を活性化し、且つゼラチン状クロム酸塩皮膜に初期硬度を好適に付与して処理された基質に望ましい外観のクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、セリウムおよびランタニド元素混合物並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの追加の金属イオンとを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膜に硬度を追加的に付与するハロゲン化物イオン並びに湿潤剤をさらに任意に含むこ

とができる。本発明のこの第 4 態様の場合、第 1 態様と同様に炭素亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、一透明光沢からクロム付着のような炭青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような澄んだ炭黄色の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

また、浴は鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又は金属イオンの混合物は、第 2 および第 3 態様について述べられたように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物のような、浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として浴に好都合に導入され、またこれらの態様について上述したような原料は、本発明のこの態様においても好適に使用される。

透明光沢から青色光沢の外観を得るために処理

浴を適切に活性化させるセリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、約0.02～約1g/Lまでの範囲の濃度、好ましくは約0.1～約0.2g/Lの濃度を与えるように制御される。このような金属イオンは1g/L以上で、例えば10g/Lまでの濃度で使用できるけれども、このように高い濃度を使用すると、セリウムイオンの不在の下でさえ、望ましい透明の、又は淡青色の皮膜ではなくて黄色のくすんだ皮膜が生成される傾向がある。この理由のため、このように高い濃度は外観上の点から望ましくない。

本発明の改良浴の他の必須の成分は、ゼラチン状クロム酸塩付着皮膜に大きな清澄性および初期硬度を付与するのに有効な量の上記構造式の有機カルボン酸又はその塩である。皮膜清澄性の予期せぬ改良は、セリウムイオン含有溶液から生成された淡黄色様紅色皮膜から特に明らかである。清澄性/硬度用薬剤の特別な濃度又は濃度範囲は、使用する特別な酸および/又は金属塩の分子量に比例して変化し、上記添加剤の分子量が増加す

るにつれて、同等の効果を得るために、より高い濃度が要求される。最適の清澄状態および硬度を得る特別な濃度は、また浴中に存在する他の金属イオンの濃度によつても幾らか影響され、金属イオンの濃度が増加するにつれて、より高い濃度が採用される。一般的に、有機カルボン酸添加剤又はこの金属塩は、約0.05～約4.0g/Lまで、好ましくは約0.1～約1.0g/Lの量で使用される。

上記添加剤は、有機酸それ自体として、又はアルカリ金属塩、アンモニウム塩あるいは浴中の幾つかの追加の金属イオンの塩のような浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として導入される。経済的な理由で、通常有機酸は酸として、又はそのナトリウムあるいはカリウム塩として導入される。

上記構造式の範囲内において、特に望ましいということがわかつた有機カルボン酸は、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルコン酸、酒石酸およびクエン酸であり、これらのうちコハク酸およびコハク酸塩が特に有効であることがわかつた。

本発明のこの第4態様による操作浴は、酸化剤

およびもし使用するならばセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物を使用することによつて好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され、望ましい濃度範囲内に成分を含む浴を生成する。同様に、連続的に、又は断続的に浴を補給することは、酸化剤およびもし使用するならばセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用することにより達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別個に加えられる。通常、浴構成濃縮物は約10～約80g/Lのクロムイオン、約1.0～約80g/Lの有機カルボン酸および/又は塩、約5g/L～約50g/Lの鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオン、およびもし使用するならば約5g/Lまでのハロゲン化物イオンを含む。このような構成浴は約9.8容量%の水で希釈され、前述した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。例えば、過酸化水素のような酸化剤は、好ましくは約35～40容量%の過酸化水素を含む市販の状

態で浴に別個に導入される。セリウムイオンは、使用される時、約200～約320g/Lおよび約60～約100g/Lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液の形で導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物は、モリコープ・インクから入手できる上記の市販原料より好都合に供給される。

本発明の第5の態様によれば、従来の浴に付属する酸化剤減少の大きな問題を軽減する処理溶液が提供される。例えば、三価クロムの不動態組成物および商業的に適格な不動態皮膜を生成する方法が改良されてきたが、このような操作浴に属する継続的な問題あり、この問題は過酸化物型酸化剤、特に過酸化水素が比較的早く減少してしまうことである。なお、上記酸化剤は適格な不動態皮膜を得るのに必要な浴の成分として存在するものである。このような従来の操作浴はまたpHが比較的速やかに上昇するので、pH値を最適操作範囲内に保持させるためには酸の注意深い制御および添加が必要となる。過酸化物型酸化剤、特に過酸化

水素の漸進的な減少は、溶液中に存在する活性化金属イオンおよび例えば処理中の基質からの金属の溶解により導入される亜鉛又はカドミウムのような汚染金属イオンに一部原因がある。なお、上記汚染金属イオンは過酸化物酸化剤の分解に触媒として作用する傾向がある。過酸化物酸化剤の漸進的な減少は、処理中のみならず夜間および週末に浴を操業停止し放置している間にも起る。通常、過酸化水素の35%溶液の3容量多を含む新しい操作浴は、一晚放置する時、過酸化水素酸化剤を1時間当たり約0.1容量多減少するのに対し、約2〜約10g/Lの汚染亜鉛イオンを含む使用済み溶液は、経験的に1時間当たり約0.4容量多もの割合で過酸化水素が減少する。上記のことから明らかのように、操作浴の組成を注意深くモニターし且つ過酸化物酸化剤をしばしば補給することが、最適効率を保持するために必要であり、このことは費用がかかるばかりでなく時間の浪費でもある。

従つて、本発明のこの第5態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにア

ルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から淡青色光沢および黄色様紅色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを付与するのに効果的であり、改良耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膜を形成し、過酸化物酸化剤の急速な減少およびpHの急激な上昇を抑え安定化された処理溶液およびその製造方法を提供するものであり、この方法は制御および操作が簡単であり、且つ能率および経済的な操作を有する。

本発明の第5態様の利益および利点は、この組成特性に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより獲得される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05g/Lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2態様から第4態様について述べたように導入される）、好ましくは約1.2〜約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは

過酸化水素それ自体であり、好ましくは約1〜約20g/Lの量で存在する酸化剤と、過酸化物酸化剤の減少を抑え且つ操作浴のpHを安定させるのに有効な量で存在する、1-ヒドロキシエチリデン-1,1ジホスホン酸、クエン酸および浴に可溶で且つ相容性のあるこれらの塩の混合物から成る安定剤と、浴を活性化し且つ処理基質に望ましい外観のクロム不動態皮膜を形成するのに有効な量で存在する、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガ、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膜にさらに硬度を付与するヘロゲン化物イオンおよび湿潤剤をそれぞれ任意に含むことができる。また溶液は、不動態皮膜に大きな耐食性および硬度を付与するのに有効な量で、例えば下記の第6態様について述べるように、B10₂として計算して約0.01〜5g/Lの量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化

合物を含むこともできる。さらに溶液は、上記第4態様について述べたように、不動態皮膜に初期硬度および清澄性をさらに付与するのに有効な量で存在する、浴に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸を含むことができる。

本発明のこの第5態様の場合、第1態様と同様に装飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような澄んだ淡黄色の外観までに及ぶ不動態皮膜によつて達成される。

本発明の第5態様による処理浴のさらに必須の成分は、1-ヒドロキシエチリデン-1,1ジホスホン酸、クエン酸および浴に可溶で且つ相容性のあるこれらの塩の混合物から成る安定剤である。ジホスホン酸とクエン酸との成分の組み合わせは、過酸化物酸化剤の分解および減少速度を低下させるのみならず、従来の三価クロム不動態化処理溶液中に今まで経験的にみられたpHの急上昇現象

を押え、操作浴のpHを安定化させる相乗効果を与える。通常、これら2つの安定化成分は酸又はこのアルカリ金属又はアンモニウム塩の形で加えられる。使用にふさわしい市販の原料は、モンサント・ケミカル・カンパニー (Monsanto Chemical Company) によつて商標名デクエスト (Dequest) 8010の下で販売されており、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸塩から成っている。

ジホスホン酸又はジホスホン酸塩成分は、約0.05～約3g/Lまで、好ましくは約0.1～約0.5g/Lの量で操作浴に存在する。クエン酸又はクエン酸塩成分は、約0.1～約10g/L、好ましくは約0.5～約1.5g/Lの量で操作浴に存在する。

処理浴の任意であるが好ましい成分は、処理基質上に形成された不動態皮膜に改良防食性および硬度を付与するのに有効な量で存在するケイ酸塩化合物である。使用すべきケイ酸塩およびこれらの使用すべき量は、本発明の第6態様についての下記の詳細な記載において述べられている。

また、上記浴は鉄、コバルト、ニッケル、モリ

ブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又は金属イオンの混合物は、第2態様から第4態様について述べられたように、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン化物の塩のような、浴に可溶で且つ相容性のある金属塩として浴に好都合に導入される。

セリウムイオンを除く上記金属イオン又はこれらの金属イオンの組み合わせは、透明から黄青色までの不動態皮膜を形成するために用いられる。黄青色様紅色不動態皮膜を所望の時、六価クロム不動態溶液を使用して従来得られた黄青色不動態皮膜に外観が似ており、且つ優れた耐食性を有する不動態皮膜を形成する1つ又はそれ以上の他の金属イオンと共に、セリウムイオンを使用することが好ましい。なお、上記六価クロム不動態溶液は、これら溶液の特徴的な色彩のためにASTM仕様書により承認され且つ具体的に述べられているもの

である。セリウムイオンは上記の第3および第4態様について上述した方法で導入される。

処理浴を適切に活性化して透明から青色光沢の外観を生成するセリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、本発明の第4態様について述べた方法で制御されるべきである。

操作浴が本発明の第4態様において述べたような有機カルボン酸又はその塩を含む時、そこに述べられた方法に従うべきである。しかしながら、本発明の第6態様において下記されているような操作浴中におけるケイ酸塩の存在は、不動態皮膜の改良清浄性にも寄与していることがわかった。従つて、ケイ酸塩化合物を浴中で使用する時、有機カルボン酸系添加剤の使用は通常不必要である。

本発明のこの第3態様による操作浴は、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物を使用することにより好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され、所望の濃度範囲内に成分を含む浴を生成する。同様に、連続的又は断続的に浴を補給することは、

酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用することにより達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別々に加えられる。通常、浴構成濃縮物は、約10～約80g/Lのクロムイオンと、約5～約50g/Lの鉄、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオンと、約50g/Lまでのハロゲン化物イオンと、使用するならば 810_2 として計算して約5～約30g/Lのケイ酸塩化合物と、使用するならば約5g/Lまでの量の好適な表面活性剤とを含むことができる。このような構成濃縮物は、約98容量%の水で希釈され、前述した範囲内に活性成分を含む操作浴を生成する。例えば、過酸化水素のような酸化剤は、約38～40容量%の過酸化水素を含有する市販の状態では別個に浴に加えられるのが好ましい。セリウムイオンは、使用される時、約200～約320g/Lおよび約60～100g/Lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一

セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液の状態を導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物はモリコーブ・インクから入手できる上記市販の原料により好都合に供給される。

無機ケイ酸塩化合物と共に金属イオンおよび酸成分を含む前記三価クロム濃縮物は、高い濃度および酸性条件が存在するため、長い貯蔵期間中に沈殿を生ずる傾向がある。従つて、このような上記濃縮物は、通常生成後まもなく水で希釈され、所定の濃度で活性成分を含む操作浴を生成する。充分に改良された安定性および長い保存寿命を有する濃縮物は、三価クロムイオン、任意のヘロゲン化物および湿潤剤と共に第6図様において下記される有機ケイ酸塩を使用することにより得られる。このような安定な濃縮物は、通常約10～約80g/Lの三価クロムイオンと、810₂として計算して約5～約50g/Lの有機ケイ酸第四アンモニウムと、約50g/Lまでのヘロゲン化物イオンと、約5g/Lまでの量の表面活性剤とを含んでいる。このような安定な濃縮物は、酸成分、約5～約50g/L

の量の追加の金属イオン、80g/Lまでの有機カルボン酸および/または必要に応じて用いられる塩添加剤を含む第2濃縮物と共に使用することができる。このような第2濃縮物は、第1三価クロム濃縮物中に使用されていないならば、一部の、又はすべてのヘロゲン化物および湿潤剤をさらに任意に含むことができる。

このような三価クロム/ケイ酸塩濃縮物を調製する場合、有機ケイ酸塩は最初水で所望の濃度範囲まで希釈され、その後、必要に応じて使用される任意のヘロゲン化物および湿潤剤と共に、三価クロム成分が加えられる。特に望ましい市販の有機ケイ酸塩は、エメリー・インダストリー (Emery Industries) から入手できるクラム (Quran) 220であり、ケイ酸第4アミンから成っている。

ジホスホン酸並びにクエン酸および/又はジホスホン酸塩並びにクエン酸塩の安定剤は、操作浴中において所望の濃度に達する量で、過酸化物質濃縮物を含む上記濃縮物中に導入される。あるいは、安定剤は約160～約500g/Lのクエン酸又はクエ

ン酸塩化合物と混合されている約30～約170g/Lのジホスホン酸又はジホスホン酸塩を含む別個の水溶液として調製され、且つ操作浴に別個に加えられ、上記制限に従つて所望の作業濃度を得る。通常、安定剤の濃度は4～5g/Lである。好ましい実施例によれば、安定剤は、約5～17g/Lのジホスホン酸又はジホスホン酸塩化合物および約10～約50g/Lのクエン酸又はクエン酸塩化合物を、クロム含有濃縮物に、黄色不動態を得る方法の場合、セリウムイオン濃縮物に、又は有機ケイ酸塩濃縮物と共に使用される第2濃縮物に直接加えることにより利用される。

第1図様から第4図様において上記したように、処理浴は種々の方法で基質に塗布され、またこれらの図様において述べられた方法の条件は本発明のこの第5図様において好適に使用される。

不動態処理の終了後、基質は処理溶液から取出され、さらに循環風等によつて乾燥される。通常、このように不動態処理された基質、特に処理された加工物は、作業能上に支持されている間に、

それらの表面上に均一な不動態皮膜が特徴的に得られ、これ以上処理する必要はない。回転処理たる等において大量に処理される小型加工物の場合、掻き傷のような損傷が処理中に不動態皮膜に生じる。従つて、このような場合、加工物をケイ酸塩水洗後処理（本発明の第7図様において述べられる）に付し、このような表面損傷物を密閉することが望ましく、これによりたる内で処理された部品は防食性が充分に改良される。

このような任意の不動態ケイ酸塩水洗後処理を利用する時、基質は不動態化処理に従いて通常室温で少なくとも1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、これにより基質の表面から残りの不動態溶液を除去し、その後、基質は本発明の第7図様について述べられる下記事項に従つてケイ酸塩水洗後処理溶液と接触される。

本発明の第6図様によれば、不動態化工程後の処理の間に不動態加工物の不動態皮膜を損傷する問題を低減させることを意図した処理溶液が提供される。例えば、三価クロム不動態組成物および

商業的に適格な不動態皮膚を生成する方法については改良が為されてきたが、最初に形成された皮膚は、場合によつては、不動態皮膚を損傷することなしに基質をさらに次の加工段階で処理することができるほど充分な初期硬度を有していないことがわかつた。さらに、場合によつては、このような三価クロムの不動態組成物およびこれらの製造方法は最適の耐食性、硬度および耐久性を提供することができず、幾分濁つた皮膚を生成し、且つ外観に関しては最適清澄性を付与することができない、ということがわかつた。

従つて、本発明の第6の態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から淡青色光沢および黄色様紅色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを付与するのに効果的であり、また改良された耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膚を形成する処理溶液および方法の提供を意図しており、この方法は制御および操作が

バルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属とを含んでいる。本発明の上記態様について述べたように、溶液は皮膚にさらに硬度を付与するヘロゲン化物イオンおよび還剤をそれぞれ任意に含むことができる。また溶液は、不動態皮膚に初期硬度および透明性をさらに付与するのに有効な量で存在する、溶に可溶で且つ相容性のある有機カルボン酸を含むこともできる。

本発明のどの第6の態様の場合、第1態様と同様に裝飾亜鉛電気メッキに適用できるが、耐食性の付与に加えてそのような基質の外観をさらに高めることは、透明光沢からクロム付着のような淡青色光沢の外観まで、あるいは従来の六価クロム溶液の使用により得られるような僅んだ淡黄色の外観までに及ぶ不動態皮膚によつて達成される。

本発明の第6の態様による処理浴のさらに必須の成分は、処理基質上に形成された不動態皮膚に

簡単であり、且つ能率および経済的な操作を有する。

本発明の第6態様の利益および長所は、この組成特性に従つて、酸性処理水溶液を提供することにより獲得される。即ち、上記水溶液はその必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2の態様から第5の態様について述べたように導入される）、好ましくは約1.2～約2.5のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、且つ好ましくは約1～約20g/lの量で存在する酸化剤と、不動態皮膚に大きな耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在する、溶に可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物と（好ましくは SiO_2 として計算して約0.01～約5g/lの量で存在する）、溶を活性化し且つ処理基質に望ましい外観のクロム不動態皮膚を形成するのに有効な量で存在する、鉄、コ

改良された耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在するケイ酸塩化合物である。このケイ酸塩化合物は、 SiO_2 として計算して約0.01～約5g/l、好ましくは約0.1～約0.5g/lの量で存在する、溶に可溶で且つ相容性のある無機又は有機のケイ酸塩化合物並びにそれらの混合物から成る。無機ケイ酸塩を使用する時、この塩は操作浴中に約2g/l以上の濃度で存在することは望ましくない。なぜならばケイ酸塩が酸性条件の下で浴中に存在する金属イオンと細かい綿毛状沈殿を生成する傾向があり、このことは浴を不安定にするからである。これに対して、有機ケイ酸塩は浴の安定性を改良し、且つ被塗物の生成および補給のために好ましいものである。なぜならば上記塩は安定性を改良し且つ保存寿命を延長することができるからである。

本発明の実験の使用において望ましい無機ケイ酸塩としては、アルカリ金属およびアンモニウムのケイ酸塩があり、これらのうちケイ酸ナトリウム ($Na_2O \cdot xSiO_2$ ($x=2-4$)) およびケイ酸カリウム

($K_2O \cdot ySiO_2$ ($y=3\sim5$)) が経済的理由で好ましい。同様に満足に使用できる有機ケイ酸塩はケイ酸第四アンモニウムであり、例えばケイ酸テトラメチルアンモニウム、ケイ酸フェニルトリメチルアンモニウム、ジシリケートおよびトリシリケート、さらにケイ酸ペンシルトリメチルアンモニウムおよびジシリケートがある。本発明の目的を満足するこのようなケイ酸塩は、次の一般式によつて表わされる：



式中、R はアルキル基、アルキレン基、アルカノール基、アリール基、アルキルアリール基又はこれらの混合基から選ばれた4つの有機基と置換した第四アンモニウム基を表わし、R' はR 又は水素原子を表わし、x は1~3であり、およびy は9~15である。

このような成分および特徴を含む水溶性有機ケイ酸塩については、メリル (Merrill) およびスペンサー (Spencer) 共著、「サム・クオターナリーアンモニウム・シリケート (Some Quaternary

Ammonium Silicates)」, ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・アンド・コロイド・ケミストリー (the Journal of Physical and Colloid Chemistry), 55 巻, 187 頁, 1951 年の文献に評述されている。なお、この文献の要旨は参考までにここに述べられている。また、代表的な成分を含む同様なケイ酸塩については、米国特許第 3,993,548 号にもさらに詳しく述べられている。

さらに、上記溶は、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの追加の金属イオンをさらに含む。上記金属イオン又はこれら金属イオンの混合物は、第2から第5の態様に対して述べられたように、硫酸塩、硝酸塩およびハロゲン化物の塩のような、溶に可溶で且つ相容性のある金属塩として溶に好都合に導入され、また第2から第5の態様に対して上記した原料は、本発明のこの態様において好適に使用され得る。

セリウムイオンを除く上記金属イオン又はこれらの混合物は、透明状態から黄褐色までの不動態皮膜の形成に使用される。黄褐色〜紅色の不動態皮膜を所望する時、好ましくは1つあるいはそれ以上の他の金属イオンと共に、セリウムイオンが用いられ、六価クロム不動態溶液を用いて従来得られた黄褐色不動態皮膜に外観が類似している不動態皮膜を生成する。上記六価クロム不動態溶液は特色ある色彩および優れた耐食性のために、ASTM 仕様書において承認され且つ具体化されている。セリウムイオンは第1、第3、第4および第5の態様についてすでに述べた方法で導入される。

処理浴を適切に活性化させ透明状態から青色光沢の外観を生成するため、セリウムイオン以外の追加の金属イオンの濃度は、本発明の第4および第5の態様について述べた方法で制御される。

本発明の第4および第5の態様において述べられたように、操作浴が有機カルボン酸又はその塩を含む時、これら態様に述べられた方法に従わざ

ければならない。

本発明のこの第6の態様による操作浴中にケイ酸塩化合物が存在することは、意外にも不動態皮膜の清浄性の改良にも寄与していることがわかった。従つて、本発明のこの態様に従つて、ケイ酸塩が浴中に存在する時、有機カルボン酸の添加剤を使用することは、望ましいけれども、必須条件ではない。

本発明のこの第6の態様による操作浴は、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分を含む濃縮物の使用により好都合に調製され、上記濃縮物は水で希釈され所望の濃度範囲内に成分を含む溶を生成する。同様に、連続的に又は断続的に溶を補給することは、酸化剤および必要に応じて使用されるセリウムイオンを除く活性成分の濃縮物を使用して達成され、上記酸化剤およびセリウムイオンは操作浴に別個に加えられる。通常、浴構成濃縮物は、約10~約80 g/L のクロムイオンと、 SiO_2 として計算して約5~約30 g/L のケイ酸塩化合物と、約5~約50 g/L

の鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物又はこれらの混合物から成る群の少なくとも1つの追加の金属イオンと、約50g/Lまでのハロゲン化物イオンと、もし使用されるならば約5g/Lまでの量の望ましい表面活性剤とを含む。このような構成濃縮物は約98容量多の水で希釈され、詳述した範囲内に活性成分を含む操作液を生成する。例えば、過酸化水素のような酸化剤は、約35～約40容量多の過酸化水素を含む市販の状態で浴に別個に加えるのが好ましい。

セリウムイオンは、使用される時、約200～約320g/Lおよび約60～約100g/Lのセリウムイオン濃度をそれぞれ有する塩化第一セリウム又は硫酸第二セリウムの酸性水溶液の形で導入されるのが好ましい。このようなセリウム濃縮物は、セリコーブ・インクから入手できる上記市販原料により好都合に供給される。

ケイ酸塩化合物、金属イオンおよび酸成分を含む上記三価クロム濃縮物は、高濃度および酸性条

件の存在のために、長い保存期間中に沈殿を形成する傾向がある。従つて、このような上記濃縮物は、通常生成後すぐに水で希釈され、望ましい濃度で活性成分を含む操作液を提供する。本発明の第6の態様によれば、充分に改良された安定性および延長された保存性を有する濃縮物は、三価クロムイオンおよび任意のハロゲン化物イオンおよび緩衝剤と共に上記種類の有機ケイ酸塩を使用することによつて得られる。このような安定な濃縮物は、約10～約80g/Lの三価クロムイオンと、 SiO_2 として計算して約5～約50g/Lの有機ケイ酸第四アンモニウムと、約50g/Lまでのハロゲン化物イオンと、約5g/Lまでの量の表面活性剤を好都合に含有する。このような安定な濃縮物は、酸成分、約5～約100g/Lの量の追加の金属イオン、もし使用するならば、約80g/Lの有機カルボン酸および/又は塩の添加剤を含む第2濃縮物と共に用いられる。もし一部又はすべてのハロゲン化物および緩衝剤が第1三価クロム濃縮物中で使用されていないならば、このような第2濃縮物は

任意にこれら成分を含むこともできる。

このような三価クロムおよびケイ酸塩含有濃縮物を調製する場合、最初に有機ケイ酸塩が望ましい濃度範囲まで水で希釈され、その後、任意のハロゲン化物および緩衝剤と共に三価クロム成分が加えられる。特に望ましい市販の有機ケイ酸塩化合物は、エメリー・インダストリーズから入手できるクラム220であり、ケイ酸第4アミンから成っている。

本発明のこの第6の態様は、必須成分として三価クロムイオンおよび有機ケイ酸第四アンモニウムを含む水で希釈することにより操作液を生成する場合に好適な新規な濃縮組成物をさらに包含する。上記ケイ酸第四アンモニウムは長期にわたつて相容性および貯蔵安定性を付与するものである。

第1から第5の態様に対して述べたように、処理浴は種々の方法で基質に塗布され、且つこれらの態様に対して述べた方法の条件は本発明のこの第6の態様に対しても好適に採用できる。

不動態化処理の終了後、基質は処理液から取

出され、さらに循環風等によつて乾燥される。通常、このように不動態化処理された基質、特に加工物は、作業棚上に支持されている間に、それらの表面上に均一な不動態皮膜が特徴的に得られ、これ以上処理する必要はない。回転処理たる等において大量に処理される小型加工物の場合、振き傷のような損傷が処理中に不動態皮膜に生じる。

従つて、このような場合、加工物をケイ酸塩水洗後処理（本発明の第7の態様において述べられる）に付し、このような表面損傷物を密閉することが望ましく、これによりたる内で処理された部品は防食性が充分に改良される。

このような任意の不動態ケイ酸塩水洗後処理を利用する時、基質は不動態化処理に続いて通常室温で少なくとも1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、これにより基質の表面から残りの不動態溶液を除去し、その後、基質は本発明の第7の態様について述べられる下記事項に従つてケイ酸塩水洗後処理溶液と接触される。

本発明の第7の態様によれば、本発明の第6の

態様と同じ問題、即ち不動態化工後の処理中に不動態加工物の不動態皮膜を損傷する問題に対処する処理溶液が提供される。例えば、三価クロム不動態組成物および商業的に適格な不動態皮膜を生成する方法については、改良が為されてきたが、最初に形成された皮膜は、場合によつては不動態皮膜を損傷することなしに基質をさらに次の加工段階で処理することができるほど充分な初期硬度を有していないことがわかつた。さらに、場合によつては、このような三価クロムの不動態組成物およびこれらの製造方法は、最適な耐食性、硬度および耐久性を提供することができず、幾分潤った皮膜を生成し、且つ外観に関しては最適清澄性を付与することができない、ということがわかつた。

従つて、本発明の第7の態様は、亜鉛、亜鉛合金、カドミウムおよびカドミウム合金並びにアルミニウムおよびマグネシウムの表面に改良耐食性を付与し、且つ透明光沢から黄青色光沢および黄色様紅色の外観までに及ぶ望ましい表面仕上げを

付与するのに効果的であり、また改良された耐食性、硬度、耐久性、清澄性および初期硬度を有する不動態皮膜を形成する処理溶液および方法の提供を意図しており、この方法は制御および操作が簡単であり、且つ能率のおよび経済的な操作を有する。

本発明の第7の態様の利益および長所は次の方法により獲得される。即ち、必須成分として、殆んどすべてが三価の状態であり且つ好ましくは約0.05g/lから飽和までの濃度で存在するクロムイオンと（ただしこのクロムイオンは第2から第6の態様に対して述べたように導入される）、好ましくは約1.2～約2.6のpH溶液を与え、硫酸、硝酸又は塩酸のような鉱酸によつて好都合に導入される水素イオンと、好ましくは過酸化水素それ自体であり、且つ好ましくは約1～約20g/lの量で存在する酸化剤と、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガン、アルミニウム、ランタン、ランタニド元素混合物およびセリウム並びにこれらの混合物から成る群から選ばれた少なくとも1

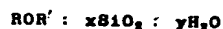
つの追加の金属とを含む酸性処理水溶液を調製し、基質に不動態皮膜を形成するのに充分な時間、基質を上記酸性水溶液と接触させ、次に、不動態皮膜に改良耐食性および硬度を付与するのに有効な量で存在する、溶け可溶で且つ相容性のあるケイ酸塩化合物を含む希釈水洗水溶液と不動態基質を少なくとも約1秒間接触させ、その後、不動態形成および水洗処理した基質を乾燥させることから成る方法。

この酸性水溶液については上記の第1～第6の態様において述べられており、且つ上記水溶液は同じ方法で使用される。

不動態化処理後、基質は室温又は高温で1つ又は複数の水洗段階に付されるのが好ましく、その後、不動態基質は最終水洗段階において希釈ケイ酸塩水溶液と接触される。ケイ酸塩溶液と不動態基質との接触時間は、少なくとも約1秒から約1分又はそれ以上であり、またケイ酸塩溶液の温度は10°～66℃（約50°～約150°F）である。ケイ酸塩水洗段階後、基質は例えば熱風を循環させること

により乾燥される。

上記ケイ酸塩水洗水溶液は、必須成分として、約1～約40g/l、好ましくは約5～約15g/l（810₂として計算して）の量で存在する、溶け可溶で且つ相容性のある無機又は有機ケイ酸塩化合物並びにその混合物を含むのが好ましい。本発明の実験の使用において望ましい無機ケイ酸塩としては、アルカリ金属およびアンモニウムのケイ酸塩があり、これらのうちケイ酸ナトリウム（Na₂O・xSiO₂（x=2～4））およびケイ酸カリウム（K₂O・ySiO₂（y=3～5））が経済的理由で好ましい。同様に満足に使用できる有機ケイ酸塩はケイ酸第四アンモニウムであり、例えばケイ酸テトラメチルアンモニウム、ケイ酸フェニルトリメチルアンモニウム、ジシリケートおよびトリシリケート、さらにケイ酸ベンジルトリメチルアンモニウムおよびジシリケートがある。本発明において使用するのに記ましいこのようなケイ酸塩は、次の一般式を有する：



式中、Rはアルキル基、アルキレン基、アルカノ

ール基、アリール基アルキルアリール基又はこれらの混合基から選ばれた4つの有機基と置換した第四アンモニウム基を表わし、R'はR又は水素原子を表わし、xは1~3であり、およびyは0~15である。

このような成分および特徴を含む水溶性有機ケイ酸塩については、メリルおよびスペンサー共著、「サム・クオターナリー・アンモニウム・シリケート」、ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・アンド・コロイド・ケミストリー、55巻、187頁、1951年の文献に詳述されている。なお、この文献の要旨は参考までにここに述べられている。同様なケイ酸塩およびそれらの代表的な成分については、米国特許第3,993,548号にさらに詳しく述べられている。

このような有機ケイ酸塩は比較的費用が高いため、ケイ酸塩水洗液は無機ケイ酸塩を含むものが好ましく、無機ケイ酸塩のうち、上記のようなケイ酸カリウムおよびケイ酸ナトリウムが特に好ましい。

いことである。また、この処理において最終水洗液中にケイ酸塩を使用することは、何ら問題がない。

本発明は種々の方法で実施することができ、また添付の実施例に従って本発明を例示するために、多数の特許な具体例が述べられる。

実施例1.1および1.2は、クロムイオンを含まない浴を使用してクロム様不動態を付与する本発明の第1態様に関する。

実施例2.1から2.8は、金属活性剤として鉄およびコバルトを使用し且つ三価クロムを含み、光沢のある青色不動態を形成する本発明の第2態様に関する。

実施例3.1から3.5は、金属活性剤としてセリウムを使用し且つ三価クロムを含有するが、この時には六価クロム不動態に類似する黄色不動態を付与する本発明の第3態様に関する。

実施例4.1から4.3は、第2および第3態様の実施例において表わされているものと同じ一般的なタイプの浴においてカルボン酸を利用する本発

明の第4態様に関する。カルボン酸は不動態の初期硬度を高めるものである。

ケイ酸塩水洗液は、ケイ酸塩化合物に加えて、約0.05~約5.0g/Lの従来量で存在する、不動態皮膜との接触を高める浴に可溶で且つ相容性のある湿潤剤を任意に含むことができる。ケイ酸塩水洗液は、例えば約1~約5.0g/Lの量で存在する乳化性オイルのような乳化性有機物質をさらに任意に含むことができ、上記乳化性オイルは鉄基質のめつきされていない内面にオイル状被膜を設けて、次の段階において部品を錆から一時的に守るものである。例えば亜鉛ダイカストのような部品が充分に不動態化された面を有する時、任意の乳化性オイルの使用は不必要である。

同様に、オイルは望ましいものではないが、内部の非めつき面の一時的な防食がなお要求される場合に利用される。このような場合、例えば約0.1~約1.0g/Lの量で存在する亜硝酸ナトリウムのようなアルカリ金属又はアンモニウムの亜硝酸塩を含む最終水洗液が使用される。さらに、亜硝酸ナトリウムと共に、例えば約0.05~約5.0g/Lの量で湿潤剤又は湿潤剤混合物を使用することは好まし

い。

実施例5.1から5.8は、不動態浴に溶可溶ケイ酸塩を含み、並びに第2および第4態様の実施例中に表わされているものと同じ一般的なタイプの浴に三価クロムを含む本発明の第5態様に関する。ケイ酸塩は不動態の初期硬度および耐食性を高めるものである。

実施例6.1から6.5は、第2および第5態様に述べられたタイプの浴の使用で、酸化剤が減少し且つpHが増加することを押えるために、クエン酸および特殊なホスホン酸の混合物を利用する本発明の第6態様に関する。

実施例7.1から7.3は、不動態の硬度を生成する不動態ケイ酸塩水洗液処理についての本発明の第7態様に関する。

実施例 1.1

12g/Lのニフツ化アンモニウム、12g/Lの硫酸第一鉄アンモニウム、80g/Lの硫酸コバルト、および4.5容量%の過硫酸を含むクロム不存在的の不

動態化濃縮物を調製した。1.5容量分の過酸化水素（38%濃度）の外に、2容量分の上記不動態化濃縮物を加えた水から成る操作浴を調製した。この操作浴は約1.5～約2.0の標準pHを有していた。

電気めつき段階後に水洗され且つその後5容量分の希硝酸溶液中で水洗された光沢のある電気めつき亜鉛層を有するテストパネルを、穏やかな攪拌の下で操作不動態浴に30秒間浸漬した。その後、テストパネルを水洗し、空気乾燥した。乾燥後のテストパネルを視覚により検査した。特徴として、テストパネルはその表面上に均一で澄んだ青色不動態皮膜を有していた。また、操作浴は約1.5～約2.0の標準pHを有していた。

実施例 1.2

亜鉛めつきテストパネル上に黄褐色紅色不動態皮膜を形成するために、実施例1.1で述べたクロム不存在の不動態化濃縮物を2容量分含有する試験操作浴に、セリウムイオンを導入した。上記3容量分の硫酸セリウム濃縮物は、希硫酸溶液中における6%硫酸セリウム($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)溶液と、1.5

配操作浴中に攪拌しながら約30秒間浸漬した。上記処理の終了後、不動態パネルを温水で水洗し、空気乾燥した。乾燥後のパネル上の皮膜は、曇りのない非常に光沢のある澄んだ青色を覆わしていた。さらに、皮膜は光沢のあるニッケルクロムめつきの外観を覆わし且つ軽く指でこする時の曇りに対し優れた抵抗性を示した。

実施例 2.2

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5.6
NH_4HF_2	0.4
H_2SO_4	2.7
H_2O_2	5.3
FeNH_4SO_4	0.58
$\text{CeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.75

三価クロム、ニフツ化アンモニウム、硫酸、鉄およびコバルトの成分をすべてより高い濃度としたことを除いて、実施例2.2の操作浴は実施例2.1のものと同様である。実施例2.2の浴で処理さ

容量分の過酸化水素濃縮物(38%)とを含んでいた。操作浴の正常なpHは約1.5～約2.0であつた。

めつき、水洗および硝酸浸漬後の亜鉛テストパネルを、穏やかな攪拌の下で試験溶液中に45秒間浸漬した。処理したテストパネルを水洗し、空気乾燥した。テストパネルの表面を視覚検査することにより、ほぼ均一な黄褐色の不動態皮膜を観察した。

実施例 2.1

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	2.2
NH_4HF_2	0.18
H_2SO_4	1.2
H_2O_2	5.3
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4^*$	0.25
$\text{CeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.6

* 硫酸第一鉄アンモニウム = $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

銅製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに上

れた亜鉛めつきテストパネルは、実施例2.1の操作浴により得られた結果とほぼ等しい結果を示した。

実施例 2.3

次の成分を含む操作浴を調製した。

成 分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
H_2O_2	5.3
FeNH_4SO_4	0.25
$\text{NiNH}_4\text{SO}_4^*$	2.1

* 硫酸第一鉄アンモニウム = $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

実施例2.1に述べられたものと同じ条件の下で、この操作浴で処理された亜鉛めつきテストパネルを乾燥後に観察し、皮膜は曇りのない、非常に光沢のある澄んだ青色であることを認めた。また、皮膜は軽く指でこする時の曇りに対し良好な抵抗性を示した。

実施例 2.4

2.1 g/L の硫酸ニッケルアンモニウムに代り、1.6 g/L の硫酸ニッケルを使用したことを除いて、実施例 2.3 において述べたものと同様の操作液を調製した。実施例 2.4 の処理液を使用して、実施例 2.1 において上記した方法で処理した亜鉛めつきテストパネルは、皮膜がわずかに薄い青色であつたことを除いて、実施例 2.3 の処理液によつて得られたものにはば匹敵する結果をあらわした。

実施例 2.5A~2.5E

不動態化処理後の 5 多中性塩スプレーに対する相対的な耐食性を評価するために、亜鉛めつき鋼製テストパネルを処理する一連の不動態化液を調製した。溶液 5A, 5B, 5C および 5D の組成は、下記の第 1 表に示されている。

第 1 表

成分	濃度 (g/L)			
	2.5A	2.5B	2.5C	2.5D
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0	3.0	3.0	3.0
NH_4HF_2	0.24	0.24	0.24	0.24

した。次に、亜鉛めつきテストパネルの各セットを各処理溶液中に 20 秒間浸漬した。その後、これらパネルを温水で水洗し、空気乾燥し、24 時間熟成させ、それから ASTM 標準に従つて塩スプレー試験に付した。即ち、テストパネルを 5 多中性塩スプレーに合計 48 時間さらした。さらに比較目的のために、不動態化処理を受けていない亜鉛めつきテストパネルの複製セットを同様に中性塩スプレーテストに付した。結果は第 1 表に述べられている。

第 1 表

中性塩スプレー試験結果

実施例	テストパネル	白錆 (%)	赤錆 (%)
2.5F	未処理	50	50
2.5A	5A	45~55	0
2.5B	5B	10~15	0
2.5C	5C	2 以下	0
2.5D	5D	10 以下	0
2.5E	5E	45~55	0

上記試験結果から明らかなように、未処理の亜

H_2SO_4	1.54	1.54	1.54	1.54
H_2O_2	5.3	5.3	5.3	5.3
FeNH_4SO_4	-	0.25	0.25	0.25
CoSO_4	-	-	1.6	-
MnNH_4SO_4	-	-	-	2.1

溶液 2.5A は三価クロムイオンのみを含み；溶液 2.5B はさらに第一鉄イオンを含み；溶液 2.5C は鉄およびコバルトイオンの混合物を含み；溶液 2.5D は鉄およびニッケルイオンの混合物を含んでいる。

上記各操作溶液の他に、従来の六価クロム不動態化液（実施例 2.5E）を対照として調製した。この溶液は 0.63 g/L のニクロム酸ナトリウム、0.63 g/L のニフツ化アンモニウム、0.01 g/L の硫酸および 0.66 g/L の硝酸を含んでおり、溶液 2.5E として表わされている。

7.6 cm × 10.2 cm (3 インチ × 4 インチ) の鋼製パネルの複製セットを洗浄し、且つ 20 A/ft² (ASD) (2.3 A/dm² (ASD)) のめつき電流密度でシアニ化物不存在の亜鉛めつき電解液を用いて 15 分間亜鉛めつきした。その後、上記パネルセットを完全に水洗

した。亜鉛めつきテストパネルは粗悪な不合格品であり；溶液 2.5A で処理されたテストパネルは不合格品であり；溶液 2.5B で処理されたテストパネルはきわどい所であるが合格品であり；溶液 2.5C および 2.5D によつて処理されたテストパネルは試験に合格しており；さらに溶液 2.5E によつて処理されたテストパネルは不合格品である。

実施例 2.6

次の成分を含む操作液を調製した。

成分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
FeNH_4SO_4	0.24
H_2O_2	5.3
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0

実施例 2.5 において述べられた方法に従つて調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例 2.6 の浴において 30 秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに 5 多中性塩スプレー試験に先

立つて24時間熟成させた。比較目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.5の溶液2.5Aおよび2.5Bで処理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.6の溶液で処理されたパネルは溶液5Aおよび5Bで処理されたパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例 2.7

次の成分を有する操作液を調製した。

成 分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
FeNH_4SO_4	0.24
H_2O_2	5.3
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0

実施例2.5に従つて調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例2.7の液に30秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに5%中性塩スプレー試験に先立つて24時間熟成させた。比較

24時間熟成させた。比較目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.5の溶液2.5Aおよび2.5Bで処理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.8の溶液で処理されたパネルは溶液2.5Aおよび2.5Bで処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例2.6、2.7および2.8に従つて調製されたテストパネルの相対的比較によれば、鉄イオンおよびモリブデン酸を含む実施例2.6の溶液並びにアンモニウム6-モリブドニケラートと共に鉄イオンを含む実施例2.8の溶液は、マグネシウムイオンと共に鉄イオンを含む実施例2.6の操作溶液で処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有していたことが明らかになった。また、実施例2.7および2.8に従つて処理されたテストパネルは、鉄イオンのみを含む実施例2.5の試験溶液2.5Bで処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有しているが、鉄およびマンガンイオンの両者を含む実施例2.6の溶液で処理されたテストパネルは、

目的のために、亜鉛テストパネルを実施例2.6の溶液2.5Aおよび2.5Bで処理し且つ上記塩スプレー評価に付した。

48時間の塩スプレーの後、実施例2.7の溶液で処理されたパネルは溶液2.5Aおよび2.5Bで処理されたテストパネルよりも優れた耐食性を有する、ということが観察された。

実施例 2.8

次の成分を有する操作液を調製した。

成 分	濃度 (g/L)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0
NH_4HF_2	0.24
H_2SO_4	1.54
FeNH_4SO_4	0.24
H_2O_2	5.3
$(\text{NH}_4)_4(\text{NiMoO}_{24}\text{H}_8)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.0

実施例2.5において述べられた方法に従つて調製された電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例2.8の液に30秒間浸漬し、温水で水洗し、空気乾燥し、さらに5%中性塩スプレー試験に先立つて

溶液2.5Bで処理されたパネルに多少似ている耐食性を有していた。

実施例 3.1

硫酸クロム(アライド・ケミカル・カンパニー(Allied Chemical Company)からのコリアン(Korean)MF)として導入された25g/Lの三価クロムイオンと、12g/Lの塩化アンモニウム、12g/Lの硫酸第一鉄アンモニウムと、4容量%の過硫酸とを含む酸性水溶液から成る濃縮物3.1Aを調製した。

$\text{Os}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ として導入された60g/Lの四価セリウムイオンおよび5容量%の過硫酸を含む第2酸性水性濃縮物3.1Bを調製した。

2容量%の濃縮物3.1Aと、2容量%の濃縮物3.1Bと、1.5容量%の38%過硫酸水溶液とを含む水から成る操作液を調製した。この操作液に40~60秒間浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは、その表面上に黄褐色赤色不動膜皮膜を有していた。

実施例 3.2

実施例1の濃縮物1Aと同様に、25g/Lの三価

クロムイオンと、20g/Lの塩化ナトリウムと、40g/Lの硫酸第二鉄と、4容量%の過硫酸とを含む濃縮物3.2Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.2Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5~3容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作液を調製した。この調製操作液中に浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.3

4容量%の硫酸の代りに6容量%の硝酸を用いたことを除いて、実施例3.1の濃縮物3.1Aと同様に、濃縮物3.3Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.3Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5~3容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作液を調製した。この調製操作液中に浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.4

4容量%の硫酸の代りに6容量%の硝酸を用いたことを除いて、実施例3.2の濃縮物3.2Aと同様に、濃縮物3.4Aを調製した。

2容量%の濃縮物3.4Aと、2容量%の実施例3.1の濃縮物3.1Bと、1.5~3容量%の38%過酸化水素溶液とを含む水から成る操作液を調製した。この操作液中に浸漬された電気めつき亜鉛テストパネルは実施例3.1と同様の結果を得た。

実施例 3.5A~3.5G

それぞれ1g/Lの三価クロムイオンと、1g/Lの硝酸と、1g/Lの硫酸と、7g/Lの過酸化水素とを含み且つ約1.5の標準pHを有する一連の7つの試験水溶液を調製した。

穏やかな攪拌の下で且つ21℃(約70°F)の温度で各試験操作液中に約30秒間浸漬された電気めつき亜鉛テストパネル上に形成された不動態皮膚の色、硬度および塩スプレー抵抗力について金属イオンの効果を評価するため、制御された量の金属イオンを上記の各試験水溶液に加えた。

約300g/Lのセリウムイオンを含むCeCl₃溶液として、セリウムイオンを導入した；MnSO₄・H₂Oとしてマンガンイオンを導入した。希硫酸溶液中に

溶解されたFe₂(SO₄)₃として、第二鉄イオンを導入した；モリブデン酸ナトリウムの乾燥塩として、モリブデンイオンを導入した；約85g/Lのランタンイオンを含むLaCl₃溶液として、ランタンイオンを導入した；硫酸コバルトとしてコバルトイオンを導入した。試験溶液は実施例3.5A~3.5Gとして表わされ、且つ金属イオン添加物の濃度は第2表に要約されている。

第 2 表

	金属イオン濃度 g/L						
	実施例 3.5A	3.5B	3.5C	3.5D	3.5E	3.5F	3.5G
金属イオン							
OR ⁺	1	1	1	1	1	1	1
Ce ⁺	2	2	2	2	2	2	2
Mn ⁺	-	0.9	-	-	-	-	-
Fe ⁺	-	-	0.22	-	-	0.08	0.08
Mo ⁺	-	-	-	1.0	-	-	-
La ⁺	-	-	-	-	1.0	-	-
Co ⁺	-	-	-	-	-	-	0.18

試験操作液中における浸漬後、各テストパネルを水洗し、空気乾燥し、且つ色および清澄性について視覚検査した。溶液3.5A~3.5G中で処理されたすべてのテストパネルは、ほぼ均一な淡黄色を有しており、その清澄性は澄んだ黄色皮膚から第3表に述べられたようにわずかな曇り又はある程度の曇りのある皮膚までの範囲で変化していた。空気乾燥後、各テストパネルの不動態皮膚を軽く指でとすることにより、直ちにその硬度について試験をした。試験溶液3.5A~3.5Gにおいて処理されたテストパネル上の不動態皮膚の比較硬度試験結果が、第3表に述べられている。理解されるように、テストパネルの24時間熟成後、不動態皮膚は硬く、摩擦に対して抵抗がある。不動態皮膚が空気乾燥後直ちに硬化することの利点は、付着皮膚が損傷を受けることなく次の工程で処理できることである。また、試験操作溶液3.5A~3.5Gで処理された各テストパネルを、中性塩スプレーに72時間さらした。白錆付着物が生成されている表面積が、同じ第3表にパーセントで表わされ

ている。

第 3 表
試験結果

実施例	清澄性	硬度	72時間中性塩 スプレー(白錆%)
3.5A	わずかに曇り	軟	50
3.5B	わずかに曇り	軟	100
3.5C	わずかに曇り	硬	10
3.5D	曇り	硬	0
3.5E	わずかに曇り	軟	100
3.5F	澄明	軟	2
3.5G	澄明	硬	0

第 3 表に述べられたデータに基づき、清澄性および硬度の評価から、実施例 3.5G は明らかに合格品であり、実施例 3.5C および 3.5F は満足なものであり、実施例 3.5A, 3.5B および 3.5E は外観全体からみて満足なものであるとは言えない。耐食性の点から、実施例 3.5D, 3.5F および 3.5G は明らかに合格品であり、3.5G はぎりぎりの所で合格であるが、実施例 3.5A, 3.5B および 3.5E は、72時間中性塩ス

プレー評価の ASTM 腐食規準仕様書に基づき満足なものであるとは考えられない。しかしながら、特記すべきこととして、各試験試料は未処理の電気めつき亜鉛テストパネルと比較して改良された耐食性を有し、且つ72時間中性塩スプレー試験に不合格であつた不動態皮膜でもより種やかな暴露試験に対しては満足なものである。実施例 3.5G によつて付与された耐食性は、上記した従来の六価クロム不動態溶液によつて得られるものにはば匹敵する。理解されるように、試験溶液中に含まれる金属イオンの種類、組み合わせおよび濃度を変化させることにより、第 3 表に述べられた結果に関するテストパネルの清澄性、硬度および耐食性を最適なものとし且つ改良することが可能である。72時間中性塩スプレー条件は比較的厳しく、通常自動部品のようなものの内部露出部分に使用される。72時間中性塩スプレー試験は通常黄色六価クロム不動態に対して採用されるが、或る仕様書は単に48時間の暴露を要求するにすぎず、一方他の仕様書では96時間の暴露を要求してい

る。従つて、72時間の試験時間は平均的な厳しさとして選ばれたものである。

実施例 4.1A~4.1G

一連の三価クロム含有濃縮物は、水で希釈されさらに酸化剤およびセリウム又はランタンイオンと混合されて操作液を製造するのにふさわしい状態に、次の通り調製される。

濃縮物 4.1A

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
CoSO ₄ ·7H ₂ O	25
硫酸第一鉄アンモニウム	12
フルオロホウ酸ナトリウム	15
コハク酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1B

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
NaOCl	20
硫酸第一鉄アンモニウム	25

コハク酸ナトリウム	55
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1C

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸ナトリウム	55
NaOCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1D

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸	25
NaOCl	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1E

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50

NaOH	20
マロン酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1F

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30
NaOH	20
グルコン酸	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 4.1G

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaOH	20
マレイン酸	25
硝酸 (100%)	60

実施例 4.2A~4.2G

希硫酸溶液中において硫酸セリウム の形で約 80 g/L のセリウムイオンを含むセリウムイオン濃縮

物を調製した。また、約 35% の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。基質上に黄色不動態皮膜を形成する一連の操作浴を調製した。各浴は、2 容量% のセリウムイオン濃縮物と、2 容量% の酸化剤濃縮物と、2 容量% の実施例 4.1A ~ 4.1G のクロム濃縮物 4.1A ~ 4.1G の 1 つとを含んでいる。

銅製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに 21℃ (約 70°F) の温度に保持され且つ約 1.5 ~ 約 2.0 の pH を有する各試験操作浴中に、攪拌しながら約 30 秒間浸漬した。不動態化処理の終了後、不動態パネルを温水で水洗し、空気乾燥した。各操作試験溶液中に浸漬された各テストパネル上の皮膜は、澄んだ黄色の硬い不動態皮膜であつた。

実施例 4.3A~4.3G

塩化ランタンの溶液の形で約 60 g/L のランタンイオンを含むランタンイオン濃縮物を調製した。約 35% の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物をまた調製した。基質上に青色光沢不動態皮膜を形成する

一連の操作浴を調製した。各浴は、2 容量% のセリウムイオン濃縮物と、2 容量% の酸化剤濃縮物と、2 容量% の実施例 4.1 のクロム濃縮物 4.1A ~ 4.1G の 1 つとを含んでいる。

実施例 4.2 で述べたような亜鉛めつきテストパネルを、実施例 4.2 で述べた条件の下で浸漬し、その後、温水で水洗し、空気乾燥した。乾燥後の各テストパネル上には、非常に光沢があり、澄んだ青色の硬い不動態皮膜が調製された。

上記濃縮物 4.1A, 4.1B および 4.1G をそれぞれ含む操作浴を使用して生成された実施例 4.2A, 4.2B および 4.2G の黄色不動態パネルを、少なくとも 24 時間熟成し、次に ASTM 処置 B-117 に従って中性塩スプレー腐食試験に付した。次の第 4 表は、これら試料を使つて得られた耐食性の結果を表わしている。

第 4 表

中性塩スプレー

実施例	クロム濃度	72 時間	96 時間
4.2A	4.1A	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点を有し澄明
4.2B	4.1B	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点を有し澄明
4.2G	4.1G	いくつかの暗点を有し澄明	いくつかの暗点 1% の白錆

上記の結果によれば、濃縮物 A、B、および G を含む操作浴で処理されたパネルは 96 時間の塩スプレー試験に合格している。同様な結果は、他の濃縮物を使用して生成したパネルにも得られた。

実施例 5.1

受容性基質上に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物 5.1A」と表わした三個クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物 5.1A

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	50

硫酸第二鉄アンモニウム	30
塩化ナトリウム	20
硝酸(100%)	60
コハク酸	20

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ として、三価クロムイオンを導入した。

希(約5%)硫酸溶液中に硫酸セリウム形で約80g/Lのセリウムイオンを含む「濃縮物5.1B」と表わしたセリウムイオン濃縮物を調製した。また、約38%の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。また、 SiO_2 として計算して300g/Lのケイ酸ナトリウムを含むケイ酸ナトリウム濃縮物を調製した。

2容量%の濃縮物5.1Aと、2容量%の酸化剤濃縮物と、0.4容量%のケイ酸塩ナトリウム濃縮物とを含む水から成る黄色不動態操作液を調製した。

鋼製テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃(約70°F)の温度に保持され且つ約1.5~約2.0のpHを有する各試験操作液中で浸漬しながら約30秒間浸漬した後、アルカリ性シアン化物不溶電気めつき段階に付して、パネル上に重鉛めつきを

硝酸(100%) 60

ケイ酸ナトリウム(SiO_2 として計算して) 10

2容量%の濃縮物5.2Aと、2容量%の実施例5.1のセリウムイオン濃縮物5.1Bと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物とを含む水から成る黄色不動態操作液を調製した。

実施例5.1に述べられた方法に従って形成されたテストパネルを、21℃(約70°F)の温度で且つ約1.5~約2.0のpHで約30秒間操作液中に浸漬した。処理したテストパネルを循環温風で乾燥した。乾燥したパネルは非常に硬い澄んだ黄色不動態皮膜を有していることが観察された。熱成後のテストパネルを実施例5.1に述べられた中性塩スプレー腐食テストに付した。テストパネルは96時間以上暴露した後でも塩スプレーに対して優れた抵抗力を有していることが観察された。

実施例 5.3

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作液が、次のような組成を有する「濃縮物5.3A」と表わした三価クロム含有濃縮物を生成することによ

施した。その後、テストパネルを操作浴から取出し、循環温風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは非常に硬く澄んだ黄色の不動態皮膜を有していることが視覚により観察された。テストパネルを少なくとも24時間熱成した後、ASTM手続B-117に従って中性塩スプレー腐食テストに付した。上記方法に従ってこのように処理されたテストパネルは、96時間以上暴露した後でも塩スプレーに対して優れた抵抗力を示した。

実施例 5.2

受容性基質上に黄色不動態皮膜を形成する操作液が、次のような組成を有する「濃縮物5.2A」と表わした三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物 5.2A

成分	濃度(g/L)
Cr^{+3}	50
硫酸第二鉄アンモニウム	30
塩化ナトリウム	20

り得られた。

濃縮物 5.3A

成分	濃度(g/L)
Cr^{+3}	50
硫酸第二鉄アンモニウム	40
硝酸(100%)	60
塩化ナトリウム	20

2容量%の濃縮物5.3Aと、2容量%の実施例5.1のセリウムイオン含有濃縮物5.1Bと、2容量%の実施例5.1の酸化剤濃縮物と、0.5容量%の実施例5.1のケイ酸ナトリウム濃縮物とを含む水から成る操作液を調製した。

実施例5.1に述べられた方法に従って、電気めつき亜鉛テストパネルを操作浴中で処理した。テストパネルは乾燥後、良好な澄んだ黄色不動態皮膜を有することが観察された。

また、テストパネルは塩スプレーに対して良好な抵抗力を有し、このことは防食性に優れていることを証明している。

実施例 5.4

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物 5.4A」と表わした第四アミンのケイ酸塩を含む三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた。

濃縮物 5.4A

成分	濃度 (g/L)
Cr^{+3}	30
ケイ酸第四アミン*	15
塩化ナトリウム	15

* クラム 220、 SiO_2 として計算。

三価クロム含有濃縮物 5.4A を長期間保存した。濃縮物 5.4A は長期間にわたって優れた安定性を有していることが観察された。

さらに、次の組成を有する「濃縮物 5.4B」と表わした第 2 濃縮物を調製した。

濃縮物 5.4B

成分	濃度 (g/L)
硝酸 (100%)	60
硫酸 (100%)	30

乾燥した。

テストパネルは非常に硬く澄んだ黄色の不動態皮膜を有することが観察された。熟成後、テストパネルを中性塩スプレー腐食テストに付した。98 ~ 140 時間の暴露後、テストパネルは塩スプレーに対して優れた抵抗力を有することが観察された。また、これらの試験が示すように、二回目のケイ酸水洗処理を採用する時、この二回目の浸漬操作の結果不動態皮膜中に、時として曇りを形成するが、不動態操作浴中に存在する硝酸イオンは、このような曇りの形成を避けることができ、望ましいものである。

実施例 5.6

受容性基質に青色光沢のある不動態皮膜を形成する操作浴が、次のような組成を有する「濃縮物 5.6A」と表わされた濃縮物を生成することによつて得られた。

濃縮物 5.6A

成分	濃度 (g/L)
硝酸 (100%)	30

硫酸第二鉄

25

塩化セリウム

120

2 容量分の濃縮物 5.4A と、2 容量分の濃縮物 5.4B と、2 容量分の実施例 5.1 において述べられた酸化剤濃縮物とを含む水から成る操作浴を調製した。

実施例 5.1 において述べられた方法に従つて且つ条件の下で、亜鉛めつきテストパネルを操作浴と接触させ、その後、テストパネルを循環温風で乾燥した。テストパネルは優れた硬い澄んだ黄色不動態皮膜を有し、且つ中性塩スプレー試験に 96 時間暴露した後にも白錆を形成せず、塩スプレーに対して優れた抵抗力を有することが観察された。

実施例 5.5

第 2 の一連の電気めつき亜鉛テストパネルを、実施例 5.4 において上述したような操作浴で同じ条件の下で処理した。その後、テストパネルを水洗し、次にさらに SiO_2 として計算して 10g/L のケイ酸ナトリウムを含む塩基の水溶液中で 30 秒間水洗した。この水洗後、パネルを取出し、温風で

硫酸 (100%)	20
コハク酸	20
$La-RZ-OL_2$	80

3 容量分の実施例 5.4 の濃縮物 5.4A と、3 容量分の濃縮物 5.6A と、3 容量分の実施例 5.1 の酸化剤濃縮物とを含む水から成る不動態操作浴を調製した。

実施例 5.1 においてすでに述べられた方法に従つて、電気めつき亜鉛テストパネルを操作浴で処理した。乾燥後のテストパネルは優れた青色光沢不動態皮膜を有することが観察された。また、テストパネルは、48 時間から 72 時間までの間、中性塩スプレー腐食テストに付された後、白錆が存在しなかつたことより明らかのように、優れた耐食性を有していた。

実施例 5.7.1 および 5.7.2

次の組成を有する「濃縮物 5.7A」として表わされた三価クロム含有濃縮物を調製した：

表わされる三価クロム含有濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物 5.7A

成分	濃度 (g/L)
Cr^{+3}	30
塩化ナトリウム	10
ケイ酸ナトリウム (SiO_2 として計算して)	10

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴（実施例 5.7.1）が、2 容量分の濃縮物 5.7A と、2 容量分の実施例 5.4 の濃縮物 5.4B と、3 容量分の実施例 5.1 の酸化剤濃縮物とを使用して調製された。他方、青色光沢不動態皮膜を形成する操作浴（実施例 5.7.2）が、2 容量分の濃縮物 5.7A と、2 容量分の実施例 5.6 の濃縮物 5.6A と、3 容量分の実施例 5.1 の酸化剤濃縮物とを使用して調製された。

実施例 5.1 において述べられた方法に従って処理されたテストパネルは、優れた不動態皮膜を明示し且つ優れた防食性を表わした。

実施例 5.8

受容性基質に青色光沢不動態皮膜を形成する操作浴が、次の組成を有する「濃縮物 5.8A」として

濃縮物 5.8A

成分	濃度 (g/L)
Cr^{+3}	30
塩化ナトリウム	13
グルコン酸ナトリウム	10
ケイ酸第四アミン*	15

* クラム 220、 SiO_2 として計算

次の組成を有する「濃縮物 5.8B」として表わされる第二濃縮物を調製した。

濃縮物 5.8B

成分	濃度 (g/L)
硝酸 (100%)	60
硫酸 (100%)	30
$Al_2(SO_4)_3$	30

3 容量分の濃縮物 5.8A と、3 容量分の濃縮物 5.8B と、3 容量分の実施例 5.1 の酸化剤濃縮物とを含む水から成る操作浴を調製した。

実施例 5.1 に述べられた方法に従って、電解至

鉛テストパネルを処理した。乾燥後のテストパネルは澄んだ光沢のある不動態皮膜を有することが観察された。このようなパネルは、中性塩スプレー腐食テストにおいて少なくとも 12 時間から 24 時間までの耐食性を示した。

実施例 6.1

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作浴が、次の組成を有する「濃縮物 6.1A」として表わされる三価クロム濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物 6.1A

成分	濃度 (g/L)
Cr^{+3}	30
ケイ酸第四アンモニウム	15
$NaOH$	15

$Cr_2(SO_4)_3$ として、三価クロムイオンを導入し、一方、エマリー・インダストリーからの クラム 220 として、ケイ酸塩化合物を導入した。

次の組成を有する「濃縮物 6.1B」として表わされるセリウムイオン濃縮物を調製した。

濃縮物 6.1B

成分	濃度 (g/L)
HNO_3 (100%)	60
H_2SO_4 (100%)	30
$Fe_2(SO_4)_3$	25
Ce^{+3}	120

約 300 g/L の Ce^{+3} イオンを含む塩化セリウム溶液として、セリウムイオンを導入した。

さらに、約 35% の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。

3 容量分の濃縮物 6.1A と、3 容量分の濃縮物 6.1B と、3 容量分の酸化剤濃縮物とから成る一連の 1 リットル操作浴を調製した。亜鉛加工物の不動態化に使用される熱成操作浴に類似させるため、各試験溶液に 1 g/L の亜鉛粉を溶解した。

添加剤をそれ以上含まない 1 つのそのような試験溶液を、試験溶液 6.1.1 と表わし且つ参照試料として利用した。6.1.2 として表わされる他の 1 つの試験溶液に、1 g/L のクエン酸と 0.4 g/L の安定剤としての 1-ヒドロキシシチリデン-1.1

ジホスホナート（デクエスト（Dequest）2010）を加えた。6.1.3として表わされる他の1つの試験溶液に、1g/Lのクエン酸と0.08g/Lの1-ヒドロキシエチレン-1,1ジホスホナート（デクエスト2010）を加えた。

一般的な商業的実施態様に類似させるため、各試験溶液を室温で攪拌した。開始時および終了時におけるpH並びに浴中に残存している35%の過酸化水素濃縮物の過酸化水素濃度と、1日以上の期間で分析した。結果は次の通りである：

過酸化水素濃度およびpH

試験試料

実施例	6.1.1		6.1.2		6.1.3	
時間	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	pH
開始	2.56%	1.6	2.95%	1.6	3.05%	1.4
3.5時間後	2.39%	—	2.92%	—	2.84%	—
21時間後	0.83%	—	1.72%	—	2.37%	1.7
26時間後	0.50%	2.5	1.42%	1.8	—	—

上記表に述べられた結果から明らかなように、安定剤を欠いた対照試料6.1.1は、過酸化水素濃度

剤を急速に減少させた。なお、上記酸化剤は適切な不動態処理を保持するため少なくとも2容量%の濃度で存在すべきものである。従つて、約1日経過後には、試料6.1.1に酸化剤を殆んど完全に補給することが必要である。これに対して、試料6.1.3は21時間後において過酸化水素の減少量がほんのわずかであり、また、1g/Lのクエン酸と共により少量のデクエスト2010を含む試料6.1.2も、参照試料6.1.1より優れた驚くほどの過酸化水素安定性を示した。

また、pHの安定性も上記表に述べられたデータから明らかである。参照試料6.1.1の場合、pHは26時間に2.5まで上昇した。このため、pHを1.5~2.0の好ましい操作範囲内に保持するために、操作浴に酸を添加することが必要であつた。これに対して、試料6.1.2および6.1.3の両方は充分に安定しており、試験期間中、最適pH範囲内に保持されていた。

実施例 6.2

570g/Lのクエン酸および110g/Lの1-ヒドロ

キシエチレンジン-1,1ジホスホナート（デクエスト2010）を含む水溶液安定剤濃縮物を調製した。実施例6.1に述べたように、3容量%の濃縮物6.1Aと、3容量%の濃縮物6.1Bと、3容量%の酸化濃縮物と、浴を熱成させる1g/Lの重鉛酸を含む操作浴を調製した。酸化剤を欠く参照試料6.2.1は、3%の初期過酸化水素濃度を有していたが、実施例6.1の条件の下で18時間経過後、残りの過酸化水素濃度はほんの1.05%となり、補給が必要であつた。他の試験溶液6.2.2は25m/Lの安定剤濃縮物の添加により安定しており、初期過酸化水素濃度は3%で、18時間後、残存過酸化水素濃度は2.43%であつた。

実施例 6.3

実際の商業的作条件の下における本発明のこの態様の過酸化水素およびpH安定剤の有効性を評価するため、実施例6.2に定義された安定剤濃縮物を使用し、三価クロムイオンと、21℃（約70°F）の温度で約1.5~約2.0の範囲内にpHを設定する鉄およびセリウムイオンと、酸化剤としての過酸化

水素とを含む実施例6.1の操作浴に類似の組成の三価クロム不動態溶液を安定化させた。通常の操作の下で、安定剤を含まない商業用操作浴は、最低2容量%の酸化剤濃度を保持するために過酸化水素濃縮物の補給を必要とした。即ち、操作開始の各朝に35%の過酸化水素濃縮物の3容量%が添加され、且つ約4時間の操作後に過酸化水素濃縮物のさらに1容量%が添加された。

百ガロンの操作浴に対して1リットルの安定剤濃縮物を添加することにより、浴を適切な条件まで回復させる過酸化水素濃縮物の補給は、各作業日にはほんの1容量%の補給で済み、また週末経過後にはほんの2容量%の補給で充分であつた。

また、操作浴に安定剤濃縮物を添加することは、6日間の試験期間にわたつて操作pHをさらに安定化した。この場合、pHはほぼ一定状態を保ち、pHを調整するための酸を加える必要がなかつた。これに対して、安定剤を含まない同様の商業用操作浴の場合、pHをモニターすることがしばしば必要であり、且つpHを1.5~2.0の望ましい範囲内に保

持するために周期的に酸を添加する必要があった。

少なくとも24時間熟成後、上記商業用操作溶を使用して処理された光沢のある亜鉛めつき部材を、ASTM手続B-117に従って中性塩スプレー腐食試験に付した。黄色不動態皮膜の優れた耐食性は、96時間の塩スプレー試験の後部材に白錆が生じなかったことにより証明された。

実施例 6.4

実施例 6.3 におけるような組成の商業用操作溶および方法による安定化は、約160～約800g/Lのクエン酸と共に約30～約170g/Lの1-ヒドロキシエチリデン-1,1ジホスホネート（デクエスト2010）を含む水性安定剤濃縮物を調製し、使用することにより達成された。安定剤濃縮物を商業用操作溶に加え、約0.05～約3g/Lの量の1-ヒドロキシエチリデン-1,1ジホスホネートの操作濃度および約0.1～約10g/Lのクエン酸成分の操作濃度を得た。得られた結果は実施例 6.3 において述べたものと同様であった。

その後、テストパネルを完全に水洗し、さらに21℃（約70°F）の温度且つ約1.5～約2.0のpHの不動態操作溶中に、攪拌しながら約30秒間浸漬した。その後、テストパネルを操作溶から取出し、循環温風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは均一で澄んだ黄色不動態皮膜を有することが視覚により観察された。操作溶に塩化第二鉄を少量加えることにより、黄色不動態皮膜の色彩強度が、実施例 6.1 の不動態操作溶を用いて得られるものより改良される。

熟成後のテストパネルを、実施例 6.3 で述べた方法に従って中性塩スプレー試験に付した時、同様の結果が得られた。

実施例 7.1

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作溶を次のように生成した。次の組成を有する「濃縮物 7.1A」として表わされる三個クロム含有濃縮物を最初に生成した：

実施例 6.5

受容性基質に黄色不動態皮膜を形成する操作溶が、次の組成を有する「濃縮物 6.5A」として表わされる濃縮物を生成することにより得られた：

濃縮物 6.5A

成 分	濃度 (g/L)
HNO ₃ (100%)	60
H ₂ SO ₄ (100%)	30
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25
FeCl ₃	5
ジホスホン酸*	8.5
クエン酸	36
Cr ³⁺	120

*デクエスト 2010

3容量%の実施例 6.1 のクロムイオン濃縮物 6.1A と、3容量%の濃縮物 6.5A と、約3.5%の過酸化水素を含む3容量%の酸化剤濃縮物とから成る操作溶を調製した。

銅製テストパネルをアルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、

濃縮物 7.1A

成 分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	25
硫酸第二鉄アンモニウム	30
塩化ナトリウム	20
硝酸 (100%)	60
コハク酸	20

硫酸第二セリウム10g/Lの形の約80g/Lを希（約5%）硫酸溶液に含ませることにより、セリウムイオン濃縮物 7.1B を生成した。約85%の過酸化水素を含ませることにより、同様に酸化剤濃縮物を得た。

2容量%の濃縮物 7.1A、2容量%のセリウムイオン濃縮物 7.1B および2容量%の酸化剤濃縮物 7.1C を含む水から成る黄色不動態操作溶を調製した。

810₂として計算して10g/Lのケイ酸ナトリウムを含むケイ酸塩水洗水溶液を調製した。

銅製テストパネルを、アルカリ性のシアン化物不存在電気めつき段階に付して亜鉛めつきを形成し、その後、テストパネルを完全に水洗し、さら

K 21℃ (約 70°F) の温度で且つ約 1.5 ~ 約 2.0 の pH で攪拌しながら約 30 秒間不動態操作浴中に浸漬した。テストパネルを操作浴から取出し、水道水で水洗し、その後、21℃ (約 70°F) の温度で約 30 秒間ケイ酸塩水洗液と接触させた。その後、ケイ酸塩で水洗したテストパネルを水洗液から取出し、循環風で乾燥した。

乾燥後のテストパネルは非常に硬く変んだ黄色不動態皮膜を有することが視覚により観察された。少なくとも 24 時間熟成後のテストパネルを、ASTM 手続 B-117 に従って中性塩スプレー腐食試験に付した。上記工程に従って処理されたテストパネルは、96 時間以上の間の暴露後に塩スプレーに対して優れた抵抗力を有していることが観察された。

実施例 7.2.1 ~ 7.2.14

水で希釈され、さらに酸化剤およびセリウム又はランタンイオンと共に操作浴を生成するための一連の三個クロム含有濃縮物を次の通り調製した。

NaOH	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2D

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸	25
NaOH	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2E

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaOH	20
マロン酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2F

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30

濃縮物 7.2A

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
OsO ₄ · 7H ₂ O	25
硫酸第二鉄アンモニウム	12
フルオロホウ酸ナトリウム	15
コハク酸	25
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2B

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
NaOH	20
硫酸第二鉄アンモニウム	25
コハク酸ナトリウム	55
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2C

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
コハク酸ナトリウム	55

NaOH	20
グルコン酸	20
硝酸 (100%)	60

濃縮物 7.2G

成分	濃度 (g/L)
Cr ³⁺	24
硫酸第二鉄アンモニウム	50
NaOH	20
マレイン酸	25
硝酸 (100%)	60

希硫酸溶液中に硫酸第二セリウムの形で約 80g/L の第二セリウムイオンを含むセリウムイオン濃縮物を調製した。また、約 35% の過酸化水素を含む酸化剤濃縮物を調製した。基質に黄色不動態皮膜を形成する一連の操作浴 (実施例 7.2.1 ~ 7.2.7) を調製した。各操作浴は 2 容量 % のセリウムイオン濃縮物と、2 容量 % の酸化剤濃縮物と、2 容量 % のそれぞれクロム濃縮物 7.2A ~ 7.2G の 1 つとを含んでいる。

塩化ランタンの溶液の形の約 60g/L のランタン

イオンを含むランタンイオン化合物を調製した。また、約 35% の過酸化水素を含む酸化剤化合物を調製した。基質に青色光沢不動態皮膜を形成する一連の操作浴（実施例 7.25 ~ 7.214）を調製した。各操作浴は 2 容量分のランタンイオン化合物と、2 容量分の酸化剤化合物と、2 容量分のそれぞれクロム化合物 7.2A ~ 7.2G の 1 つとを含んでいる。

実施例 7.1 で述べた亜鉛めつきされた鋼製テストパネルを、実施例 7.1 で述べた条件の下で各操作浴（実施例 7.21 ~ 7.214）により処理した。その後、ケイ酸塩水洗水溶液を用いて 10° ~ 66℃（50° ~ 150°F）の温度で、不動態パネルを水洗処理した。なお、上記ケイ酸塩水洗水溶液中におけるケイ酸濃度は、810₂ として計算して約 1 ~ 約 40g/L であつた。その後、パネルを空気乾燥し、実施例 7.1 で述べられているような中性塩スプレー腐食試験に付した。実施例 7.1 に報告されているものと同様な結果が得られた。

実施例 7.21 ~ 7.26

次のような一連の操作浴を調製した：

NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄	0.25
NiNH ₄ SO ₄ *	2.1

*硫酸ニッケルアンモニウム = NiSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O

操作浴 7.2D

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
FeNH ₄ SO ₄	0.24
H ₂ O ₂	5.3
MnSO ₄ · H ₂ O	1.0

操作浴 7.2E

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
FeNH ₄ SO ₄	0.24

操作浴 7.2A

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	2.2
NH ₄ HF ₂	0.18
H ₂ SO ₄	1.2
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄ *	0.25
CoSO ₄ · 7H ₂ O	1.6

*硫酸第二鉄アンモニウム = Fe(SO₄) · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O

操作浴 7.2B

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	5.6
NH ₄ HF ₂	0.4
H ₂ SO ₄	2.7
H ₂ O ₂	5.3
FeNH ₄ SO ₄	0.58
CoSO ₄ · 7H ₂ O	3.75

操作浴 7.2C

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0

H ₂ O ₂	5.3
H ₂ MoO ₄ · H ₂ O	1.0

操作浴 7.2F

成分	濃度 (g/L)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	3.0
NH ₄ HF ₂	0.24
H ₂ SO ₄	1.54
FeNH ₄ SO ₄	0.24
H ₂ O ₂	5.3
(NH ₄) ₂ (MnMoO ₄ H ₂) ₄ · 4H ₂ O	1.0

実施例 1 においてすでに述べた亜鉛めつきされた鋼製テストパネルを、実施例 7.1 においてすでに述べた条件の下で上記操作浴（実施例 7.21 ~ 7.26）により処理した。その後、テストパネルを水洗し、次に 810₂ として計算して約 1 ~ 約 40g/L のケイ酸塩を含む水洗溶液中で且つ 10 ~ 66℃（約 50° ~ 約 150°F）の温度で、上記パネルをケイ酸塩水洗処理に付した。不動態化され且つ水洗されたパネルを、乾燥後、実施例 7.1 で述べた塩スプレー試験に付し、同様な結果を得た。

手続補正書 (方式)

昭和57年5月21日

第1頁の続き

優先権主張

- ②1981年4月16日③米国(US)
①254700
②1981年4月16日③米国(US)
①254728
②1981年5月20日③米国(US)
①265487
②1981年6月15日③米国(US)
①273526
②1981年6月15日③米国(US)
①274007
②1981年6月17日③米国(US)
①274601

②発明者 ロバート・ジェイ・ハバー
アメリカ合衆国48104ミシガン
州アン・アーバー・リバービュー
ー403

特許庁長官 殿

(特許庁審査官

殿)

1. 事件の表示

昭和57年特許願第68801号

2. 発明の名称

クロム外観を与える不動態化溶液およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名(名称) フツカー・ケミカルズ・アンド・
プラスチックス・コーポレーション

4. 代理人

住所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話 475-1501(代)

氏名 (6222) 弁理士 秋 元 輝

住所 同 所

氏名 (1615) 弁理士 秋 元 不二

5. 補正命令の日付(自発)

(発送日) 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

別紙のとおり浄書した明細書を提出します。

